

Temperaturabhängigkeit struktureller
und magnetischer Eigenschaften des
niederdimensionalen Leiters
1,4-Bis(dithiadiazolyl)-benzol·Iod

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Matthias Boll
aus Frankfurt/Main

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 11. Juli 2000
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. F. Hensel
Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Bäckler

Tag der mündlichen Prüfung am 18. Juli 2000.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Organische elektrische Leiter	3
2.1	Einleitung	3
2.1.1	Organische Metalle aus Neutralradikalen	4
2.2	Probenpräparation	7
3	Elektronenparamagnetische Resonanz	11
3.1	Einleitung	11
3.1.1	Verwendete Abkürzungen	16
3.2	Messergebnisse an Lösungen und Pulvern	16
3.2.1	Messungen an Lösungen	16
3.2.2	X- und Q-Band EPR-Pulverspektren	17
3.2.3	Elektronenkonzentrationsbestimmung in 1 und 2	22
3.2.4	Relaxationszeitenbestimmungen in 2	29
3.3	Ergebnisse der cw-Messungen an Einkristallen	35
3.3.1	Einkristall-EPR an 1	35
3.3.2	Einkristall-EPR an 2	36
3.4	Experimentelle Bedingungen	41
4	Halleffektmessungen	44
4.1	Theoretische Grundlagen	44
4.2	Prinzipielle Meßmethode	47
4.3	Experimenteller Aufbau	49
4.4	Messungen an Referenzsubstanzen	54
4.4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	54
4.4.2	Silber	57
4.4.3	Aluminium	58
4.4.4	Antimon	58
4.5	Einkristall-Halleffektmessungen	61
4.5.1	Probenpräparation	61
4.5.2	Durchführung	62
4.5.3	Ergebnisse	65

5	Elektrischer- und Magnetowiderstand	67
5.1	Einführung	67
5.2	Probenpräparation	68
5.3	Ergebnisse	69
6	Differentialkalorimetrie	72
6.1	Einleitung	72
6.2	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	72
7	Röntgenografische Untersuchungen	76
7.1	Pulveraufnahmen	76
7.2	Weissenberg Aufnahmen	77
7.3	Einkristall-Strukturanalysen	78
7.3.1	Strukturuntersuchung von 1	78
7.3.2	Strukturuntersuchung von 2	79
8	Diskussion	86

Abbildungsverzeichnis

2.1	Elektronendispersionsrelation vor und nach einer Peierls-Verzerrung	6
2.2	Vereinfachte Elementarzelle von 2	8
2.3	Vergleich des Temperaturverhaltens der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität von 2	8
3.1	Resonanzbedingung eines freien Elektrons in der EPR	13
3.2	Temperaturabhängige X-Band EPR-Spektren von 1 in CDCl_3	18
3.3	Temperaturabhängige X-Band EPR-Pulverspektren von 1	20
3.4	Temperaturabhängige X-Band EPR-Pulverspektren von 2	21
3.5	X- und Q-Band Messung an gepulvertem 2 bei 293 K	23
3.6	X- und Q-Band Messung an gepulvertem 2 bei 120 K	23
3.7	Referenzsubstanz zur Bestimmung der absoluten Elektronendichte	24
3.8	Vergleich der Absorptions-EPR-Signale von 2 mit Standard 3	25
3.9	Temperaturabhängige Elektronenkonzentration von 2	28
3.10	Temperaturabhängige Elektronenkonzentration von 1	30
3.11	Signalformanalyse und Bestimmung der transversalen Relaxationszeit τ_2 in 2	33
3.12	Bestimmung von τ_1 aus einem Sättigungsexperiment an 2	34
3.13	Winkelabhängigkeit des Einkristall-EPR-Signals von 1 bei Raumtemperatur	37
3.14	Spektrum einer Einkristallextremalposition von 1 und Simulation	38
3.15	EPR-Spektren eines Einkristalls von 2 bei 20 K	40
3.16	g_e -Werte eines Einkristalls von 2 bei 20 K als Funktion des Winkels zum B_0 -Feld (Drehung um die a-Achse)	42
3.17	EPR-Parameter eines Einkristalls von 2 bei Raumtemperatur als Funktion des Winkels zum B_0 -Feld (Drehung um die a-Achse)	43
3.18	EPR-Parameter eines Einkristalls von 2 bei Raumtemperatur als Funktion des Winkels zum B_0 -Feld (Drehung um die c-Achse)	43
4.1	Prinzip der Hallspannungsmessung	44
4.2	Übersicht Meßapparatur	52
4.3	Meßkopf zur Bestimmung von kleinen Spannungen im Magnetfeld	53
4.4	Hallspannung einer dünnen Silberschicht	59
4.5	Hallspannung einer Aluminiumfolie	60

4.6	Hallspannung eines Antimonblättchens	60
4.7	Potentialdifferenz zwischen Kristallanfang und -ende	64
4.8	Potentialdifferenz zwischen zwei Hallspannungselektroden mit und ohne magnetisches Feld	64
4.9	Versuch zur Messung der Hallspannung an Einkristallen von 2	66
5.1	Vierpunktkontaktierung einer Probe zur Widerstandsbestimmung	69
5.2	Photo eines kontaktierten Einkristalls von 2	70
5.3	$U_{Ohm}(I)$ an Einkristallen von 2	71
6.1	Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten von Gold und 2	74
6.2	Anomalie in $c_p(T)$ bei 2	75
6.3	Zusätzlich Wärmekapazitätsbeiträge bei 2	75
7.1	Pulverdiffraktogramme von 2 bei 293,5 K und 100 K	78
7.2	Struktur von 1	80
7.3	Röntgeneinzelaufnahme bei 293 K von 2	83
7.4	Röntgeneinzelaufnahme bei 193 K von 2	83
7.5	Die (0kl)-Schicht von 2 bei 193 K	84
7.6	Die (hk0)-Schicht von 2 bei 193 K	84
7.7	Die (h0l)-Schicht von 2 bei 193 K	85
7.8	Die (h0l)-Schicht von 2 bei 120 K	85
8.1	Elektrische Leitfähigkeit und magnetische Suszeptibilität von 2	87
8.2	Temperaturabhängigkeit der EPR-Linienbreiten von Pulver von 2	89
8.3	Signalbreitenvergleich der Einkristall-EPR von 1 und 2	90

Kapitel 1

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt magnetische, strukturelle und thermophysikalische Untersuchungen am neuartigen niederdimensionalen elektrischen Leiter 1,4-Bis(dithiadiazolyl)-benzol-Iod. Dabei wurden Röntgenstruktur-, EPR- und Differentialkalorimetrie-Experimente durchgeführt sowie Messungen der Hall-Konstanten vorgenommen.

Die untersuchte Substanz zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß sie bei etwa 200 K einen Übergang von einem Isolator in eine den elektrischen Strom gut leitende Phase zeigt. Mit Hilfe von Elektronen-Paramagnetischer-Resonanzspektroskopie (EPR) und Röntgen-Struktur-Untersuchungen wird sowohl der Zustandsbereich unterhalb als auch oberhalb der experimentell beobachteten Übergangstemperatur charakterisiert. Dabei findet man, daß bei tiefen Temperaturen ein typischer Halbleiter vorliegt. Neben thermisch aktiviertem Ladungstransport zeigt die Substanz auch temperaturbedingte magnetische Anregungen. Beide Prozesse lassen sich auf das Vorliegen einer ausgesprochen schmalen Bandlücke von nur 0.2 eV zurückführen. Darüber hinaus zeigen die EPR-Untersuchungen, daß sich der halbleitende Zustand durch eine auffallend hohe Spinmobilität der paramagnetischen Fehlstellen auszeichnet. Die strukturellen Untersuchungen weisen einen dreidimensional geordneten Kristall mit ausgezeichneter Hauptkristallrichtung aus.

Oberhalb von 200 K deutet eine hohe anisotrope Leitfähigkeit auf das Vorliegen eines quasi-eindimensionalen Leiters hin. Das elektrische und magnetische Verhalten kann gut im Rahmen eines eindimensionalen entarteten Elektronengases verstanden werden, auch die Ergebnisse der EPR-Untersuchungen sind konsistent mit diesem Befund. Röntgen-Strukturuntersuchungen zeigen, daß die strukturellen Korrelationen rechtwinklig zur Hauptkristallachse bei hohen Temperaturen deutlich schwächer ausgeprägt sind als senkrecht dazu. Die erhaltenen Diffraktogramme zeigen typische Eigenschaften, wie sie auch an anderen bekannten niederdimensionalen Leitern gemessen wurden.

Der Übergang von elektrisch leitender zu halbleitender Phase kann im Rahmen einer $2k_F$ -Verzerrung vom Peierls-Typ verstanden werden. Dabei läßt sich der Temperaturbereich des Übergangs sowohl aus den bekannten Leitfähigkeits-

daten als auch mit Hilfe von Differentialkalorimetrie-Messungen genau festgelegt. Zum Vergleich der erhaltenen Daten wurden entsprechende Untersuchungen auch an 1,4-Bis(dithiadiazolyl)-benzol vorgenommen, das sich entlang des gesamten untersuchten Temperaturbereiches als diamagnetischer Isolator erweist.

Kapitel 2

Organische elektrische Leiter

2.1 Einleitung

Synthetisch erzeugte Materialien, die eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, werden seit über drei Jahrzehnten intensiv erforscht. Dabei spielt nicht nur ein rein theoretisches Interesse an den in diesen Materialien ablaufenden physikalischen Vorgängen eine wichtige Rolle, sondern es existiert auch ein handfester Anwendungsbezug. So werden schon heute synthetische Substanzen mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit in der Industrie als Korrosionsschutzmittel eingesetzt. Außerdem erhofft man sich, für die Elektronik eine leichte und billige Alternative zu den bisher fast ausschließlich verwendeten Metallen wie Kupfer oder Silber zu finden und mit den neuen Materialien neuartige Anwendungen zu realisieren.

Die allermeisten organischen Festkörper sind sehr schlechte elektrische Leiter, deren elektronische Struktur durch schmale Energiebänder und große Bandlücken gekennzeichnet ist. Meistens handelt es sich daher um Halbleiter oder Isolatoren, deren spezifische elektrische Leitfähigkeit $\sigma < 10^{-6} \frac{1}{\Omega \text{ cm}}$ ist.

Welche strukturellen und elektronischen Eigenschaften muß ein organisches Molekül besitzen, um prinzipiell ein guter elektrischer Leiter werden zu können ?

Um eine Delokalisation der Elektronen zu ermöglichen und damit deren Mobilität zu erhöhen, muß ein großer Überlapp der Elektronen-Wellenfunktionen zwischen benachbarten Molekülen im Kristallgitter existieren. Damit werden die Energiebänder im Kristall verbreitert. Reine Ionenkristalle besitzen hier den Nachteil, daß in ihnen starke Coulomb-Wechselwirkungen herrschen, die die Ausbildung großer Überlappintegrale zwischen den in der Regel gleichsinig geladenen Molekülen verhindern. Deshalb sind ungeladene Molekülkristalle für den Aufbau einer gleichmäßigen Kristallstruktur mit einem geringen aber gleichmäßigen Abstand untereinander günstig [1].

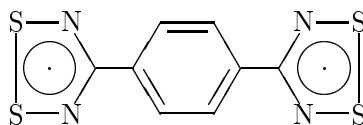
Um das Bloch-Wilson-Kriterium zu erfüllen, das für einen metallischen Zustand ein teilgefülltes Band erfordert (hinreichend ist dieses Kriterium allerdings nicht), kann man nicht von rein diamagnetischen Molekülen ausgehen,

denn dann erhielte man nur ein vollständig gefülltes Valenzband und einem leeres Leitungsband. Deshalb geht man von Neutralradikalen aus, was zu einem halbgefüllten Valenzband führt.

2.1.1 Organische Metalle aus Neutralradikalen

Als günstige Neutralradikale zum Aufbau organischer Molekülkristalle mit der prinzipiellen Möglichkeit zur Entwicklung elektrischer Leitfähigkeit haben sich zyklische 7 π -Elektronensysteme herausgestellt, die pro Molekül aus einem (oder mehreren) reduzierten aromatischen Ringsystem bestehen. Durch das Stapeln der Moleküle im Kristall kann ein geringer, gleichmäßiger Abstand verwirklicht und damit ein großes Überlappintegral zwischen benachbarten Molekülfunktionen realisiert werden. Das siebte Elektron sitzt dabei in einem nicht oder nur schwach antibindenden Molekülorbital. Durch die Anisotropie der Molekülorbitale und durch die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter entsteht eine hohe elektrische Leitfähigkeit entlang der Molekülstapel, die in manchen Fällen so stark ausgeprägt ist, daß man von einem niederdimensionalen oder gar eindimensionalen Leiter sprechen kann. Das 1,4-Bis-(1,2,3,5-dithiadiazolyl)-benzol (siehe Formelbild) ist dafür ein gutes Beispiel [2].

Verbindung 1 (1,4-Bis-(1,2,3,5-dithiadiazolyl)-benzol)



Dieses Molekül liegt im Molekülkristall dimerisiert vor (siehe auch Abb. 7.2 auf S. 80) und ist ein elektrischer Isolator.

Der Grund für dieses Verhalten ist in dem zu erwartenden quasi-eindimensionalen teilgefüllten Band zu suchen. Es läßt sich nämlich zeigen, daß derartige Systeme zu einer Gitterinstabilität neigen, die 1955 erstmals von Peierls vorhergesagt wurde [3]. Dabei werden elektronische Zustände im Bereich der Fermikante energetisch abgesenkt, und der Kristall relaxiert in einer Gitterverzerrung mit dem Wellenvektor $2k_F$, wobei k_F der Fermi-Wellenvektor ist, wenn der damit verbundene Energiegewinn größer ist als die elastische Energie des Kristalls. Es öffnet sich dann an der Fermikante eine Bandlücke, das heißt man erhält ein vollbesetztes Valenz- und ein leeres Leitungsband. Der Kristall geht dadurch entweder in einen diamagnetischen oder antiferromagnetischen Isolator über. Im Spezialfall eines halbbesetzten Bandes führt die Peierlsverzerrung zu einer Dimerisierung der den Kristall aufbauenden Moleküle, wie in Abb. 2.1 anschaulich dargestellt wird [4]. Man findet, daß im Fall eines halbgefüllten Bandes der Energiegewinn maximal wird. Die sich dabei ausbildende röntgeno-

grafisch nachweisbare Überstruktur bezeichnet man in der Literatur häufig als Ladungsdichte-Welle (LDW) .

Für den Fall, daß das Band nicht genau halbgefüllt ist, kommt es nicht wie in Abb. 2.1 dargestellt zu einer Dimerisierung, sondern zur Ausbildung einer anderen Periodizität der Ladungsdichtewelle. Die kristallographische Überstruktur besitzt dann eine neue Gitterkonstante a' , die nicht mehr $2a$ entspricht wie im Fall der Dimerisierung, sondern beliebige, mit der ursprünglichen Gitterkonstanten inkommensurable Werte annehmen kann. Durch das röntgenographische Ausmessen dieser Überstruktur läßt sich direkt der Fermi-Wellenvektor $k_F = \frac{\pi}{a}$ berechnen und daraus die Bandfüllung vor der Verzerrung bestimmen. Die Verzerrung läßt sich unterdrücken, wenn man die Temperatur erhöht, weil dann der zu erwartende Energiegewinn kleiner wird. Allerdings läßt sich nicht vorhersagen, bei welcher Temperatur das der Fall sein wird. Eine weitere Möglichkeit, die Verzerrung zu unterdrücken, ist die Anwendung hoher Drücke auf die verzerrte Achse.

Um den Energiegewinn durch die periodische Verzerrung zu erniedrigen, kann man den Weg über eine Veränderung der Bandfüllung gehen, weg von der für eine Verzerrung sehr günstigen Halbfüllung. Das kann beispielsweise durch Einbau eines Oxidationsmittels in den Kristall geschehen, wie etwa Iod. Für den Fall des Molekulkristalls **2** wurde tatsächlich eine Raumtemperatur-Kristallstruktur mit äquidistanten Radikalmolekülen gefunden, die bei Temperaturen oberhalb von 200 K eine gute elektrische Leitfähigkeit von mehr als $10^2 \frac{1}{\Omega \text{ cm}}$ aufweist [5]. Parallel zu den Molekülstapeln bilden sich Ketten aus Iod-Atomen aus. Wie erwartet ist die Leitfähigkeit in Richtung der a-Achse am größten und in Richtung von b- und c-Achse um ein bis zwei Größenordnungen niedriger [6]. In der unten stehenden Formel ist das Molekül abgebildet. Es enthält pro Molekül (also pro Diradikal) ein Iodatome und kann durch Kosublimation des Diradikals **1** mit Iod in einer evakuierten Glasampulle hergestellt werden (siehe auch Kap. 2.2).

Es sei jedoch bemerkt, daß ein unverzerrtes Kristallgitter und die Erfüllung der Bloch-Wilson-Bedingung noch keine hinreichenden Bedingungen für eine Metallisierung eines solchen Systems ist. So wurde in dem Charge-Transfer-Paar Alkalimetall-TCNQ (TCNQ=7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethan), das anders als die oben beschriebenen Systeme nicht aus Neutralradikalen, sondern aus Ketten von TCNQ-Anionen und Alkalimetall-Kationen aufgebaut ist, trotz des Vorhandenseins eines teilgefüllten Bandes und einer (innerhalb der Meßgenauigkeit) äquidistanten Anordnung der TCNQ-Moleküle keine besonders hohe elektrische Leitfähigkeit gefunden [7]. Grund hierfür ist die Lokalisierung der Leitungselektronen an den einzelnen Molekülen, was im Rahmen eines Mott-Hubbard Metall-Nichtmetallübergang [8], [9] erklärt wird. Dabei müssen zwei konkurrierende Effekte berücksichtigt werden: Um metallische Leitung zu erzeugen, muß Elektronendichte von einem Gittermolekül zu einem anderen verschoben werden, was formell zur Bildung des Ionenpaares M^+ und M^- führt. Für diesen

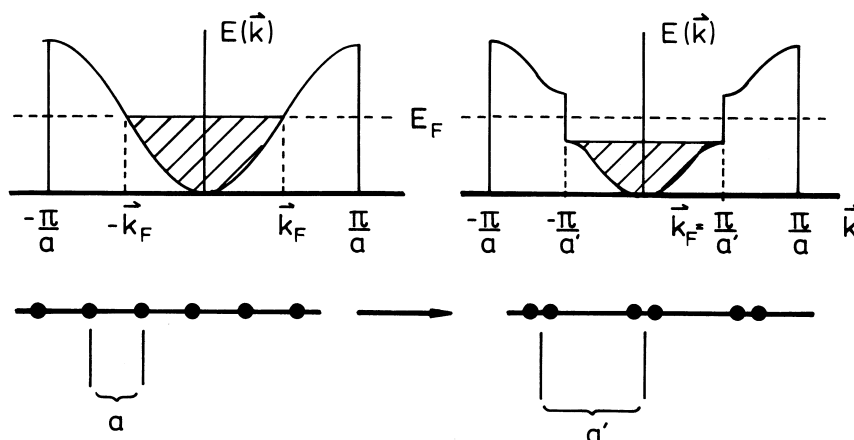
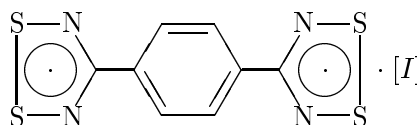


Abbildung 2.1: Die Elektron-Dispersionsrelationen eines halbgefüllten Bandes, wie sie zum Beispiel in Stapeln von Molekül-Radikalen mit einem ausreichend großen Überlappintegral der Elektronen-Wellenfunktionen existiert: links äquidistante Abstände zwischen den Radikal-Molekülen, rechts das Peierls-verzerrte Gitter, bei dem der Energiegewinn durch das Absenken der Elektronen an der Bandkante größer sein muß als die elastische Energie des Kristalls, die für die Verzerrung aufgebracht werden mußte.

Verbindung 2 (1,4-Bis-(1,2,3,5-dithiadiazolyl)-benzol · Iod)



Vorgang ist die Energie

$$U = U_0 - V_1 \quad (2.1)$$

aufzubringen, wobei U_0 die Coulombenergie zwischen zwei Elektronen darstellt, die sich auf einem Molekül befinden, während V_1 die Coulombwechselwirkung zwischen zwei Elektronen auf benachbarten Molekülen beschreibt. Andererseits erlaubt der Überlapp von Wellenfunktionen benachbarter Moleküle, der im Kristall zur Ausbildung von Energiebändern führt, eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit beider Elektronen auf einem Molekül. Im Rahmen einfacher Bandrechnungen wird dies durch das sogenannte Transferintegral t repräsentiert, das auch direkt die Breite des sich ausbildenden Energiebandes bestimmt:

$$t = \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle \quad (2.2)$$

ψ_A und ψ_B stellen dabei Wellenfunktionen zweier benachbarter Moleküle dar, und \hat{H} repräsentiert den Hamilton-Operator mit dem tatsächlichen Potential für die Kristallelektronen. Metallisches Verhalten wird beobachtet, wenn $\frac{U}{t} \ll 1$,

während für $\frac{U}{t} \gg 1$ ein Isolator vorliegt. Die Energie U sollte sich als Charge-Transfer-Bande im UV-VIS-Spektrum wiederfinden lassen und bei einer Energie von etwa 2 eV liegen.

Bei sehr starker Coloumbabstoßung werden die Elektronen auf benachbarten Molekülen lokalisiert (Nichtmetall), während durch einen großen Wert des Transferintegrals eine Delokalisierung der Elektronen begünstigt wird [10]. Tragen die in Frage kommenden Moleküle bereits eine Ladung, dann ist eine Ladungsverschiebung sehr unwahrscheinlich, denn der einleitende Redoxvorgang würde zu einem zweifach geladenen Molekül führen, bei dem die Coulombabstoßung viel größer ist als bei einem einfach geladenen Molekül. Das ist ein weiterer Grund, warum der Aufbau des Molekülkristalls aus ungeladenen Radikalen erfolgversprechender ist: Die Coulombenergie U wird klein.

Die Verbindung **2** bildet, wie bisherige Untersuchungen gezeigt haben [5], bei Raumtemperatur im Einkristall in Richtung der kristallographischen a-Achse Stapel des Moleküls **1**, die sich in b- und c-Richtung mit Ketten von Iod-Atomen abwechseln.

Bei Temperaturen unterhalb von 200 K fanden die Autoren in [5] durch Röntgenuntersuchungen von Einkristallen von **2** mehrere Reflexe, die zu einer Überstruktur gehören, die als Folge einer Ladungsdichtewelle interpretiert wurde. Durch deren Lage ließ sich die Bandfüllung vor der Verzerrung, also bei Temperaturen über 200 K, errechnen. Sie lag bei $\frac{3}{8}$, war also wie zu erwarten kleiner als $\frac{1}{2}$, die Bandfüllung, die ohne Oxidationsmittel im Kristall zu erwarten wäre.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Verbindung **2** zeigt unterhalb von 200 K das Verhalten eines Halbleiters mit einer Bandlücke von 0,1 eV bis 0,2 eV [11]; um 200 K steigt die Leitfähigkeit schnell an, um dann oberhalb dieser Temperatur bis etwa 330 K konstant zu bleiben. Erst darüber sinkt die Leitfähigkeit wieder ab. Die statische magnetische Suszeptibilität zeigt ein vergleichbares Temperaturverhalten [5]. In Abb. 2.3 ist die Temperaturabhängigkeit beider Größen gegenübergestellt.

Die elektrische Leitfähigkeit der Einkristalle von **2** zeigt eine starke Anisotropie: Messungen entlang der kristallographischen a-Achse zeigten die höchste Leitfähigkeit, die Werte entlang der b-Achse und c-Achse lagen, wie bereits weiter oben erwähnt, jeweils um ein beziehungsweise zwei Größenordnungen niedriger, bezogen auf den Raumtemperaturwert [6]. Das qualitative Temperaturverhalten ist aber für alle drei Richtungen das gleiche.

2.2 Probenpräparation

Da die Präparation der in dieser Arbeit verwendeten und gemessenen Substanzen bereits bekannt ist, wird auf eine ausführliche Darstellung der durchgeführten Reaktionen verzichtet. Ein detaillierter Überblick ist in [11] gegeben.

Zur Herstellung des Rohmaterials von **1** wurde auf die bekannten Verfah-

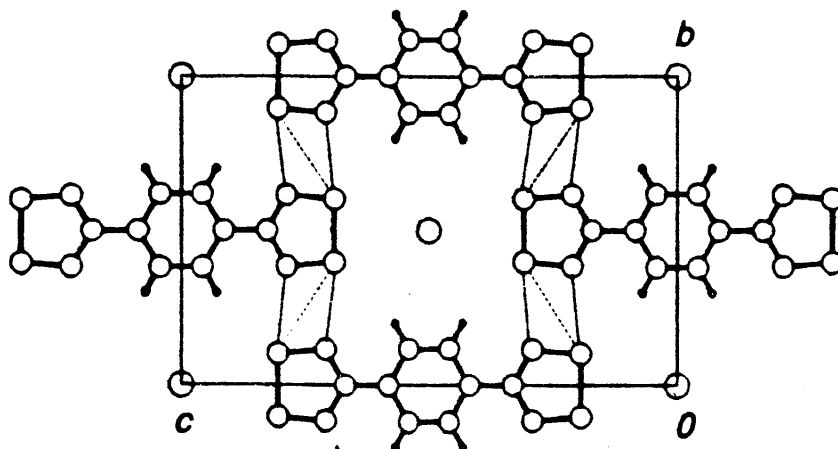


Abbildung 2.2: Oben abgebildet ist die vereinfachte Elementarzelle von **2**, in der die in eigenen Messungen beobachtete diffuse Streuung nicht berücksichtigt ist. In diesem Bild kommen die Iodketten und die Stapel von **1** aus der Papierebene heraus. Der Abstand der Diradikale beträgt 3,415 Å. Die Gitterkonstanten lauten $a = 3,415$ Å, $b = 10,061$ Å und $c = 16,740$ Å[5].

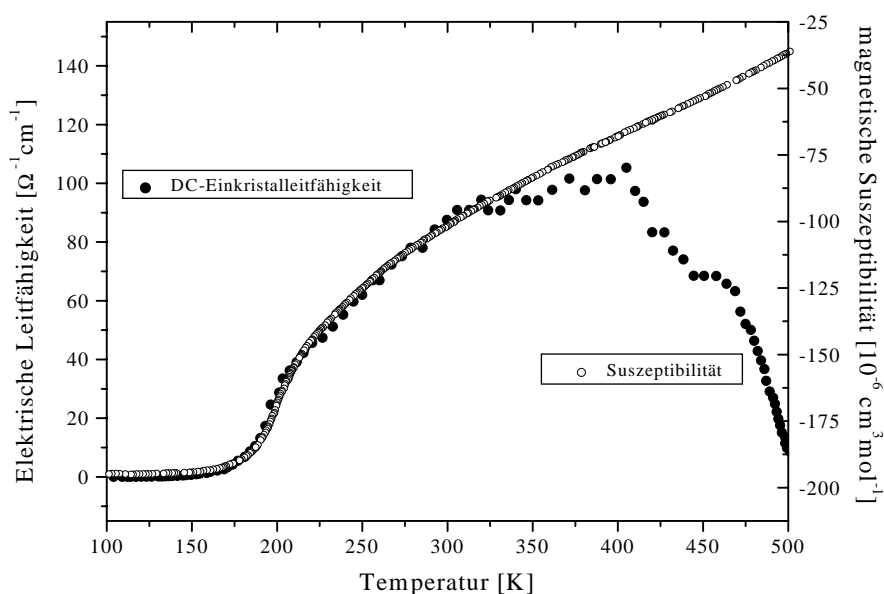


Abbildung 2.3: Ein Vergleich der magnetischen Suszeptibilität und der elektrischen Leitfähigkeit[5] zeigt, daß deren Temperaturverhalten vergleichbar ist, denn beide Größen steigen ab einer Temperatur von etwa 190 K plötzlich rapide an. Die hier abgebildete elektrische Leitfähigkeit ist die Leitfähigkeit in Richtung der kristallographischen a -Achse, die Leitfähigkeiten in die beiden anderen Richtungen sind um zwei bis drei Größenordnungen niedriger [6].

ren der Literatur zurückgegriffen [11]. Ausgangsmaterialien waren 1,4-Dicyanobenzol, Lithium-bis-trimethylsilyl-amid als Diethyletherat und Trimethylchlorosilan, die kommerziell erhältlich waren (Aldrich, Steinheim) oder selbst hergestellt wurden [12]. Sie wurden in Diethylether zusammen umgesetzt [13]. Das erhaltene 1,4-Bis(N,N,N',-Tris(triethylsilyl)amidine)-benzol (1,4-DIBADS) wurde – wie in der Literatur vorgeschlagen – durch Vakuumsublimation gereinigt.

Die Umsetzung des 1,4-DIBADS geschah mit Schwefeldichlorid, das vor dem Einsatz zweifach über eine Kolonne (das erste Mal unter vorhergehendem Zusatz von Phosphortrichlorid) rektifiziert wurde, in über Molsieb getrocknetem und daraufhin destilliertem Acetonitril als Lösungsmittel (beide Chemikalien wurden bezogen von Aldrich, Steinheim). Das entstandene 1,4-Bis(dithiadiazolyl)-benzol-dichlorid wurde mit Acetonitril gereinigt und dann in diesem Lösungsmittel aufgeschlämmt. Die Reduktion zum Neutralradikal wurde mit Hilfe von Triphenylantimon durchgeführt. Nach mehrfachem Waschen mit Acetonitril wurde das Reaktionsprodukt zweifach im Vakuum sublimiert und die Identität der erhaltenen Verbindung **1** durch Elementaranalyse und Schwingungsspektroskopie sowie Massenspektroskopie bestätigt [2].

Zur Züchtung der Einkristalle von **1** wurde das oben erhaltene Pulver in einem Zweizonenofen [11] langsam sublimiert. Zu diesem Zweck wurden etwa 2 g des Materials **1** in einem Handschuhkasten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in eine etwa 20 cm lange Glasampulle überführt, die anschließend bis auf etwa 10^{-5} mbar evakuiert und daraufhin abgeschmolzen wurde. Beim Einfüllen der Substanz wurde darauf geachtet, daß kein Pulver an die Wand der Ampulle gelangte, weil diese dann als Kristallisationskeime gewirkt hätten. Die abgeschmolzene Ampulle wurde in den Ofen eingebracht. Das kühlere Ende des Zweizonenofens besaß dabei eine Temperatur von etwa 140°C, die Temperatur des heißeren Endes, an dem sich auch Substanz **1** befand, lag zu Beginn der Sublimation bei etwa 180°C und wurde im Laufe von etwa einer Woche langsam auf 250°C gesteigert.

Zur Präparation der Einkristalle von **2** wurde ein Gemisch aus Iod und pulverförmigen **1** im Handschuhkasten mit einem leichten Überschuß von Iod (etwa ein molares Verhältnis von 0,6:1 bezogen auf I₂ und **1**) in die Ampulle eingefüllt (die so erhaltenen Kristalle zeigten immer ein molares Verhältnis von 0,5:1, unabhängig vom eingesetzten Überschuß). Um die Ampulle evakuieren zu können, wurde das Gemisch in der Ampulle von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Ampulle wurde unter Hochvakuum abgeschmolzen und zunächst für einen Tag bei 130°C ohne Temperaturgradient gehalten. Dann wurde die Temperatur an dem Ende, an dem sich das Gemisch befand, langsam im Laufe von einigen Tagen auf etwa 240°C gesteigert. Die Kristalle bildeten sich dann etwa in der Mitte der Ampulle, während sich am kalten Ende Zersetzungsprodukte niederschlugen.

Die Kristalle sowohl von **1** wie auch von **2** wurden im Handschuhkasten

der Ampulle entnommen und unter Sauerstoff- und Wasserausschluß gelagert. Durch Elementaranalyse, Schwingungsspektroskopie, Massenspektroskopie und Pulverdiffraktometrie wurde die Identität von **2** bestätigt.

Kapitel 3

Elektronenparamagnetische Resonanz

3.1 Einleitung

Mit Hilfe der Elektronenparamagnetischen Resonanzspektroskopie (EPR) lassen sich ungepaarte Elektronen in unterschiedlichsten Materialien, ob als Gas, flüssig oder fest, direkt untersuchen. Durch Vergleichsmessungen mit Referenzsubstanzen kann man Aussagen treffen über die Dichte der ungepaarten Elektronen in diesem Material, über die chemischen Umgebungen der Elektronen und über die stattfindenden Relaxationsvorgänge. Die Vielfalt der Informationen, die erhalten werden kann, macht die EPR-Spektroskopie zu einer wichtigen Methode für die Untersuchung elektrischer Transportphänomene in Festkörpern.

Eingeschränkt wird die Methode dadurch, daß ausschließlich Substanzen untersucht werden können, die einen paramagnetischen Anteil in der statischen Suszeptibilität besitzen. Zudem dürfen, wie in jeder spektroskopischen Methode, die Relaxationsvorgänge aus den angeregten Zuständen nicht zu langsam und nicht zu schnell für die angewandte Methode sein: Im ersten Fall kann die gesamte Meßzeit bei der Akkumulation des Signals zu lang werden, im zweiten Fall werden die zu messenden Signale unter Umständen für eine Detektion zu breit.

Die EPR-Spektroskopie ist eng mit der Kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (NMR) verwandt. Hier wie da befindet sich die Probe in einem Magnetfeld, so daß sich die magnetischen Momente ungepaarter Elektronen beziehungsweise der Atome, die ein magnetisches Moment besitzen, parallel oder antiparallel zum externen Magnetfeldvektor \vec{B}_0 ausrichten können. In beiden Fällen wird die Absorption von elektromagnetischer Strahlung konstanter Frequenz als Funktion der magnetischen Feldstärke registriert (oder alternativ als Funktion der Frequenz bei konstanter magnetischer Feldstärke). Die Energie, bei der eine Absorption stattfindet, entspricht in diesem einfachsten Fall dem energetischen Unterschied zwischen einer parallelen und einer antiparallelen Ori-

entierung. Um die Auswahlregeln zu erfüllen, muß $\Delta M = \pm 1$ gegeben sein, ansonsten ist der Übergang quantenmechanisch „verboten“ und ergibt in einem Spektrum nur ein sehr schwaches Signal.

Der einfachste Fall in der EPR ist der für das freie Elektron, wie er in Abb. 3.1 dargestellt ist. In einem Magnetfeld richtet sich dieses Elektron bei $T \rightarrow 0$ K parallel zum Magnetfeldvektor \vec{B}_0 aus, weil dies für das System die niedrigste Energie bedeutet. Bei Raumtemperatur existiert fast eine Gleichbesetzung der beiden parallelen (α) und antiparallelen (β) Zustände [14], denn die Anzahl der Elektronen im α -Zustand N_α und derer im β -Zustand N_β ist gegeben durch

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \frac{W_E}{W_A} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3.1)$$

W_A ist hier die Wahrscheinlichkeit des Überganges von α zu β , W_E die Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Vorgang. k ist die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur und ΔE ist die Energiedifferenz zwischen Zustand α und β . ΔE ergibt sich aus dem Zeeman-Aufspaltungsfaktor g_e (dem „ g_e -Wert“), aus dem Betrag der magnetischen Feldstärke B und aus dem Bohrschen Magneton β_e . Der g_e -Wert beträgt für ein freies Elektron 2,0023 und weicht nur bei einer großen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des betrachteten Elektrons an einem schweren Kern deutlich von diesem Zahlenwert ab. Die Energie der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung muß im Falle einer Absorption dieser Energiedifferenz entsprechen (siehe Gl. 3.2, h ist das Plancksche Wirkungsquantum und ν ist die Mikrowellenfrequenz).

$$\Delta E = g_e \beta_e B_0 = h\nu \quad (3.2)$$

Die Resonanz würde bei einem Spektrometer, das im X-Band der Mikrowelle arbeitet, bei einer Feldstärke B_0 von etwa 0,3 T und bei einer Mikrowellenfrequenz von circa 9 GHz eintreten. ΔE ergibt sich für ein $S = \frac{1}{2}$ -System mit $g_e = 2$ aus Gl. 3.2 zu $5 \cdot 10^{-24} \text{ J}$. Ein Vergleich der Energie ΔE aus Gl. 3.1 mit der thermischen Energie kT bei Raumtemperatur ($4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$) erklärt, warum beide Energieniveaus fast gleich besetzt sind. Die Besetzungszahldifferenz liegt bei etwa 0,1% bezogen auf die Gesamtzahl $N_{Ges} = N_\alpha + N_\beta$. Durch eine empfindliche Elektronik läßt sich trotzdem ein Signal registrieren.

Für den, allerdings sehr speziellen und nicht realisierbaren Fall des völlig isolierten Elektrons ergäbe sich ein unendlich scharfes Signal: Durch die Einstrahlung der Mikrowelle würde das Elektron energetisch gesehen ohne Relaxation in den höheren β -Zustand angehoben werden. Nach Heißenberg läßt sich die Energie eines Systems immer nur mit einer gewissen Unschärfe bestimmen, die mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes zusammenhängt. Die Wechselwirkung mit der chemischen Umgebung führt jedoch immer zu einer endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände, was sich entsprechend in einer Linienverbreiterung äußert. Es gilt also (τ ist die mittlere Lebenszeit des

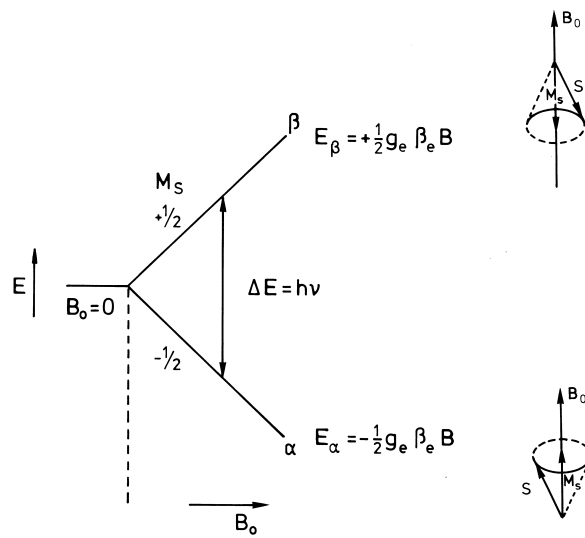


Abbildung 3.1: Das freie Elektron in der EPR-Spektroskopie. Zunächst existieren bei $B = 0$ nur entartete magnetische Quantenzahlen M_S (links). Mit dem Einschalten und langsamen Verstärken des Magnetfeldes werden die Energieunterschiede, die zu den jetzt nicht mehr entarteten magnetischen Quantenzahlen $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ gehören, immer größer. Das Magnetfeld wird so lange verändert, bis die Energie $h\nu$ der eingestrahlten Strahlung genau der Energiedifferenz entspricht. An dieser Stelle ist im Spektrum eine Absorption zu sehen.

Systems und umgekehrt proportional zur Zerfallswahrscheinlichkeit, δE ist die Unsicherheit der Energie des Systems):

$$\tau \delta E \geq \hbar \quad (3.3)$$

Die mittlere Lebenszeit τ ist für den Fall des freien angeregten Elektrons lang, weil es per Definition an Relaxationsvorgängen fehlt. Damit wäre δE nach Gl. 3.3 sehr klein, was bedeutet, daß auch das Signal sehr schmal sein muß. Würden Relaxationsvorgänge existieren, dann ergäbe sich ein Signal, dessen Halbwertsbreite direkt umgekehrt proportional zur Lebenszeit τ ist.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Wechselwirkungen des Elektrons mit dem externen \vec{B}_0 -Feld und dem oszillierenden Magnetfeld (\vec{B}_1) der Mikrowelle gibt es, wenn man die Elektronen nicht mehr als isoliert, sondern als von der Umgebung beeinflusst betrachtet, noch andere Effekte, welche die Resonanzbedingungen verändern und die Signalform beeinflussen. Dazu gehören zum Beispiel die bereits oben angesprochenen Relaxationsphänomene, welche die Signalform wesentlich bestimmen. Unterschieden werden bei den Relaxationsvorgängen zwei Fälle:

1. Die longitudinale Relaxationszeit τ_1 beschreibt die Relaxationszeit entlang der Richtung des statischen Magnetfeldes B_0 und wird sowohl durch Spin-Gitter- wie auch Spin-Spin-Relaxationsvorgänge beeinflusst.
2. Die transversale Relaxationszeit τ_2 gibt die Relaxation einer Magnetisierung senkrecht zum B_0 -Feld wieder, die nur bei der Anwesenheit des oszillierenden B_1 -Feldes vorhanden ist. Sie wird ebenfalls von Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationen beeinflusst, zusätzlich aber noch durch Flip-Flop-Vorgänge. Dabei wird durch einen gleichzeitigen Austausch der Spin-Zustände zwischen zwei Teilchen in demselben Spin-System Energie übertragen, ohne Energie an das Gitter abzugeben. In magnetisch unverdünnten Systemen ist dieser Vorgang oft dominierend.

Weil τ_1 sehr oft von Spin-Gitter-Relaxationsvorgängen dominiert und τ_2 durch Flip-Flop-Vorgänge (also durch einen Spezialfall der Spin-Spin-Relaxation) hervorgerufene wird [15], wird τ_1 im weiteren als Spin-Gitter- und τ_2 als Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnet.

Ein weiterer, für die EPR-Untersuchungen interessanter Beitrag ist die Wechselwirkung der Elektronen mit einem eventuell vorhandenen magnetischen Moment benachbarter Kerne und unter Umständen die Wechselwirkung mit einem oder mehreren weiteren Elektronen. Das führt im allgemeinen zu einer Aufspaltungen des Signals, zur Hyperfeinstruktur, denn das am Elektron wirkende effektive Feld wird durch die magnetischen Momente benachbarter Kerne beeinflusst. In verdünnten niederviskosen Lösungen lassen sich diese Effekte meist direkt beobachten; es kommt zu einer Multiplizität M der Linien, die sich bei einem Satz magnetisch äquivalenten Kerne nach

$$M = 2nI + 1 \quad (3.4)$$

berechnen läßt. Dabei ist n die Anzahl der magnetisch äquivalenten Kerne und I der Spin der Kerne mit den Spinquantenzahlen $M_I = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$.

Im Festkörper werden die Verhältnisse schwieriger: Wenn eine g_e -Wert- und Hyperfeinaufspaltungsanisotropie vorliegt, müssen häufig Einkristalle untersucht werden, damit sich die Ergebnisse noch deuten lassen, denn diese Anisotropien werden nicht mehr wie in Lösungen durch die Bewegung der Moleküle in einem Lösungsmittel herausgemittelt (isotrop). Häufig sind Messungen an Festkörpern von vornherein unmöglich, weil die Elektronenkonzentration von ungepaarten Elektronen so hoch sein kann, daß es zu starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen kommt. Diese Systeme bezeichnet man als magnetisch unverdünnt. Das Signal wird dann entweder durch eine drastisch verkürzte Spin-Spin-Relaxationszeit aufgrund der Flip-Flop-Vorgänge τ_2 verbreitert oder ein schneller Austausch der Plätze der Elektronen zum Beispiel durch Hopping-Prozesse führt zum Gegenteil, nämlich einer Austauschverschmälerung mit dem Zusammenbruch der Hyperfeinstruktur.

Zwei Methoden müssen in der EPR-Spektroskopie grundsätzlich unterschieden werden: Zum einen die Messungen mit stationär eingestrahelter Mikrowelle (cw), zum anderen gepulste Experimente, bei denen die Mikrowelle nur kurz eingestrahlt wird und dann die Relaxationsvorgänge der Elektronen in der Probe betrachtet werden.

3.1.1 Verwendete Abkürzungen

a_X	Hyperfeinaufspaltung mit dem Element X
cw	continous-wave, also kontinuierliche Mikrowelleneinstrahlung
FM	Frequenzmodulation
γ_e	Gyromagnetisches Verhältnis (Elektron) entspricht $-1,76 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$
hfs	Hyperfeinstruktur
I	Magnetische Kernspinquantenzahl
ma	Modulationsamplitude
M_I	Magnetisches Kernmoment
ν	Mikrowellenfrequenz
t_k	Zeitkonstante
V	Verstärkungsfaktor
W	Leistung der eingestrahlten Mikrowelle

3.2 Messergebnisse an Lösungen und Pulvern

Alle Messungen mit der cw-Methode im X- und Q-Band (also bei Mikrowellenfrequenzen von 9 GHz beziehungsweise 33 GHz im Q-Band) wurden an einem Bruker ESP 300 EPR-Spektrometer mit Standardzubehör durchgeführt. Temperiert wurde bis etwa 100 K durch Anblasen mit entsprechend gekühltem Stickstoff, tiefere Temperaturen wurden durch Kühlen mit flüssigem Helium erreicht. Das Drehen der Einkristalle im Feld erfolgte automatisch durch ein Einkreisgoniometer. Alle Messungen wurden – wenn nicht anders erwähnt – mit Mikrowellenleistungen durchgeführt, die in der Probe zu keinen Sättigungseffekten führten, was durch Variation der Leistung und Vergleich der Größe der erhaltenen Signale kontrolliert wurde. Die Modulationsfrequenz betrug bei allen Messungen 12,5 kHz, solange nichts anderes erwähnt wird.

3.2.1 Messungen an Lösungen

Die organischen Biradikale **1** lassen sich in verdünnter Lösung unabhängig von ihrer Kristallumgebung untersuchen und mit den Ergebnissen aus Messungen des Kristalls beziehungsweise Kristallpulvers vergleichen. Zu diesem Zweck wurde eine gesättigte Lösung von **1** in CDCl_3 (Sigma-Aldrich, Deisenhofen) hergestellt, wofür eine Ampulle CDCl_3 zusammen mit **1** in einen Handschuhkasten überführt und unter Sauerstoffausschluß eine gesättigte Lösung bereitet wurde. Die Lösung wurde mit einer Spritze in ein sehr sauberes Quarzröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser überführt, das mit einem Glashahn versehen war. Mit flüssigem Stickstoff wurde zunächst die Lösung schockgefroren und dann das Röhrchen evakuiert. Das Quarzrohr wurde daraufhin abgeschmolzen und danach die Lösung wieder aufgetaut.

Das Quarzröhrchen wurde in einem temperierbaren Resonator der Firma Varian befestigt und gemessen. In Abb. 3.2 ist das Ergebnis der Messungen als

Funktion der Temperatur dargestellt.

Im oberen Bild Teil a) ist das Spektrum der gefrorenen Lösung abgebildet. Die Konzentration der Radikale ist sehr viel geringer als in einem Kristall oder Pulver. Aufgrund der jetzt geringeren Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist die Auflösung des Spektrums deshalb besser [16], als etwa in einem magnetisch unverdünnten Pulverspektrum. Für das Spektrum von **1**, wie es in Abb. 3.2 a) gezeigt wird, erhält man eine Abhängigkeit der Signalform und -breite von der Geschwindigkeit, mit der die Lösung eingefroren wird. Simulations- und Fitversuche lassen keine einfache Interpretation der erhaltenen Spektren zu. Es könnte sich um ein Gemisch aus in der Lösung eingefrorenen und aus der Lösung ausgefallenen Anteilen veränderlicher Zusammensetzung handeln.

Einfacher zu verstehen sind die Spektren in flüssigem CDCl_3 in Abb. 3.2 b) und c), weil hier die anisotropen Anteile von g_e und der Hyperfeinkopplungskonstanten ausgemittelt sind. Dieses einfache Fünflinienmuster mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 entsteht durch die Hyperfeinwechselwirkung mit zwei magnetisch äquivalenten ^{14}N Atomen ($a_N = 5,1 \text{ G}$, $I = 1$). Weitere Aufspaltungen zum Beispiel mit Wasserstoffkernen des Phenylringes oder dem zweiten Radikalelektron im anderen Dithiadiazolytring des Moleküls (also eine intramolekulare Elektron-Elektron-Wechselwirkung) sind nicht festzustellen. Auch Hyperfeinwechselwirkungen mit dem Lösungsmittel oder intermolekulare Wechselwirkungen, die zu einer weiteren Aufspaltung des Signals hätten führen müssen, wurden nicht beobachtet. Ein Vergleich mit EPR-Messungen des Mono-(1,2,3,5-dithiadiazolyl)-benzol [16] zeigt, daß außer der mit $a_N = 6,1 \text{ G}$ dort etwas größer gemessenen isotropen Kopplungskonstanten keine Unterschiede festzustellen sind. Eine intramolekulare Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Radikalelektronen kann ausgeschlossen werden, da keine entsprechenden Aufspaltungsmuster gefunden wurden. Solche Wechselwirkungen sind auch im 4,4'-Bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl) [17], in dem im Vergleich zu **1** nur der Benzolring als Spacer fehlt, nicht eindeutig festzustellen [18], obwohl hier die beiden Radikalzentren räumlich sehr viel näher beieinander sind.

3.2.2 X- und Q-Band EPR-Pulverspektren

Zur Messung der cw-EPR-Spektren von **1** und **2** als polykristalliner Feststoff wurden die gut gepulverten Substanzen in einen Handschuhkasten überführt und dort etwa 1 cm hoch in EPR-Quarzröhrchen (Firma Wilmad, Buena, New Jersey, U.S.A.) eingefüllt, die sich durch ihre geringe Wandstärke und die hohe Reinheit des verwendeten Quarzes auszeichnen. Die Füllhöhe ist abhängig von der Länge des verwendeten Resonators. Um Randeffekte an der Resonatoröffnung zu vermeiden, wurde die Probe in der Mitte des Resonators zentriert und die Füllhöhe so niedrig gehalten, daß ein ausreichender Abstand zwischen dem oberen Füllstand und der Bohrung bestehen blieb. Der Innendurchmesser der Röhrchen lag bei 4 mm, so daß ausreichend Probenmaterial in den Resonator eingebracht werden konnte. Bei einigen Probenröhrchen wurde das Quarz mit

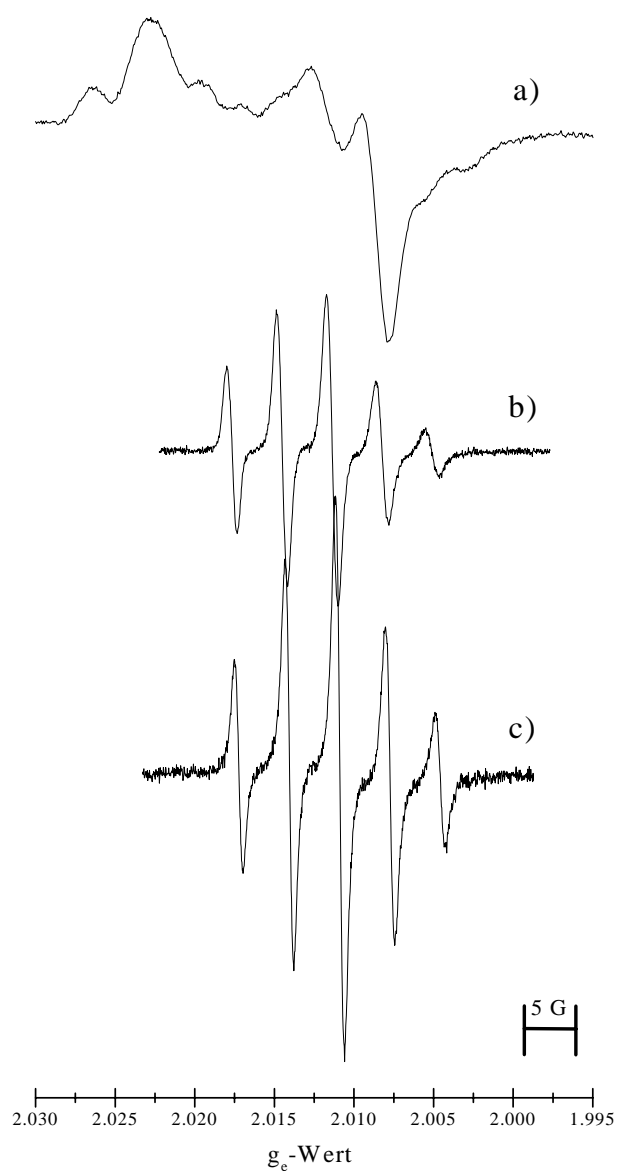


Abbildung 3.2: Das X-Band EPR-Spektrum einer gesättigten Lösung von **1** in CDCl_3 bei verschiedenen Temperaturen. Trotz der Sättigung ist die Konzentration an Diradikalen in der Lösung nur gering. Spektrum a) wurde bei 100 K aufgenommen, b) bei 215 K und c) bei 293 K. Der Schmelzpunkt von CDCl_3 liegt bei 209 K.

einem Stopfen gasdicht verschlossen, andere Probenröhrchen wurden nach dem Evakuieren abgeschmolzen.

Die erhaltenen X-Band Spektren (Abb. 3.3 und Abb. 3.4) sind im Vergleich zu Spektren von **1** in niederviskosem Lösungsmittel sehr viel komplexer, denn sowohl die g_e -Anisotropie wie auch die Hyperfeinwechselwirkungsanisotropie werden nicht mehr herausgemittelt. Die Spektren der polykristallinen Pulver sind auf der g_e -Achse sehr weit auseinandergezogen und nur schlecht aufgelöst. Die Gründe dafür sind:

- durch Anisotropie in der Umgebung der Elektronen, die durch das orthorhombische (in **2**) beziehungsweise monokline (in **1**) Kristallsystem zwangsläufig bedingt sind, sind die g_e -Werte in allen drei Raumrichtungen unterschiedlich (siehe auch [19])
- durch die im Vergleich zur Lösung höhere Konzentration an paramagnetischen Zentren kann es zu einer drastischen Austauschverschmälerung oder einer dipolaren Verbreiterung der einzelnen Linien kommen. Es liegt ein magnetisch unverdünntes System vor. Der Grad des jeweiligen Wechselwirkungsanteils kann im allgemeinen nur durch die Variation der Radikalkonzentration ermittelt werden

Die X-Band EPR-Pulverspektren von **1** als Funktion der Temperatur sind in Abb. 3.3 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß die Hyperfeinwechselwirkungen bei hoher Temperatur nicht mehr beobachtet werden können. Trotzdem bleibt die Signalbreite in etwa erhalten. Vermutlich ist die Ursache hier die Zunahme der Geschwindigkeit von Spin-Gitter-Relaxationsvorgängen, durch welche die Linienbreite so weit vergrößert wird, daß sie in die Größenordnung der noch sichtbaren Hyperfeinaufspaltung gerät.

In Abb. 3.4 wird die Temperaturabhängigkeit der Pulverspektren von **2** dargestellt. Während bei **1** in Abb. 3.3 mit steigender Temperatur ein langsamer Verlust der Feinstruktur und eine schwache Verbreiterung des Signals zu erkennen ist (beides durch die temperaturbedingte Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit), findet bei **2** an der Übergangstemperatur von etwa 190 K sprunghaft eine Veränderung der Struktur und der Intensität des Signals statt. Dabei geht die Struktur, die durch die g_e -Wert-Anisotropie und winkelabhängige Hyperfeinwechselwirkung hervorgerufen wurde, vollständig verloren, und es entsteht ein rein lorentzförmiges Signal, wie durch eine Linienformanalyse bewiesen wurde. Gleichzeitig wächst das Signalintegral in Abb. 3.4 um etwa eine Größenordnung an (vgl. auch Abb. 3.9 in Kap. 3.2.3 auf S. 28). Bei einem direkten Vergleich der beiden Raumtemperaturspektren bei $T > 220$ K von **1** und **2** zeigt sich zum einen, daß im Falle von **1** noch Struktur vorhanden ist und daß es sich somit um ein inhomogenes Signal handelt. Die gesamte Signalbreite beträgt hier etwa 100 G, die Signalbreite im Falle von **2** in Abb. 3.4 dagegen etwa 450 G.

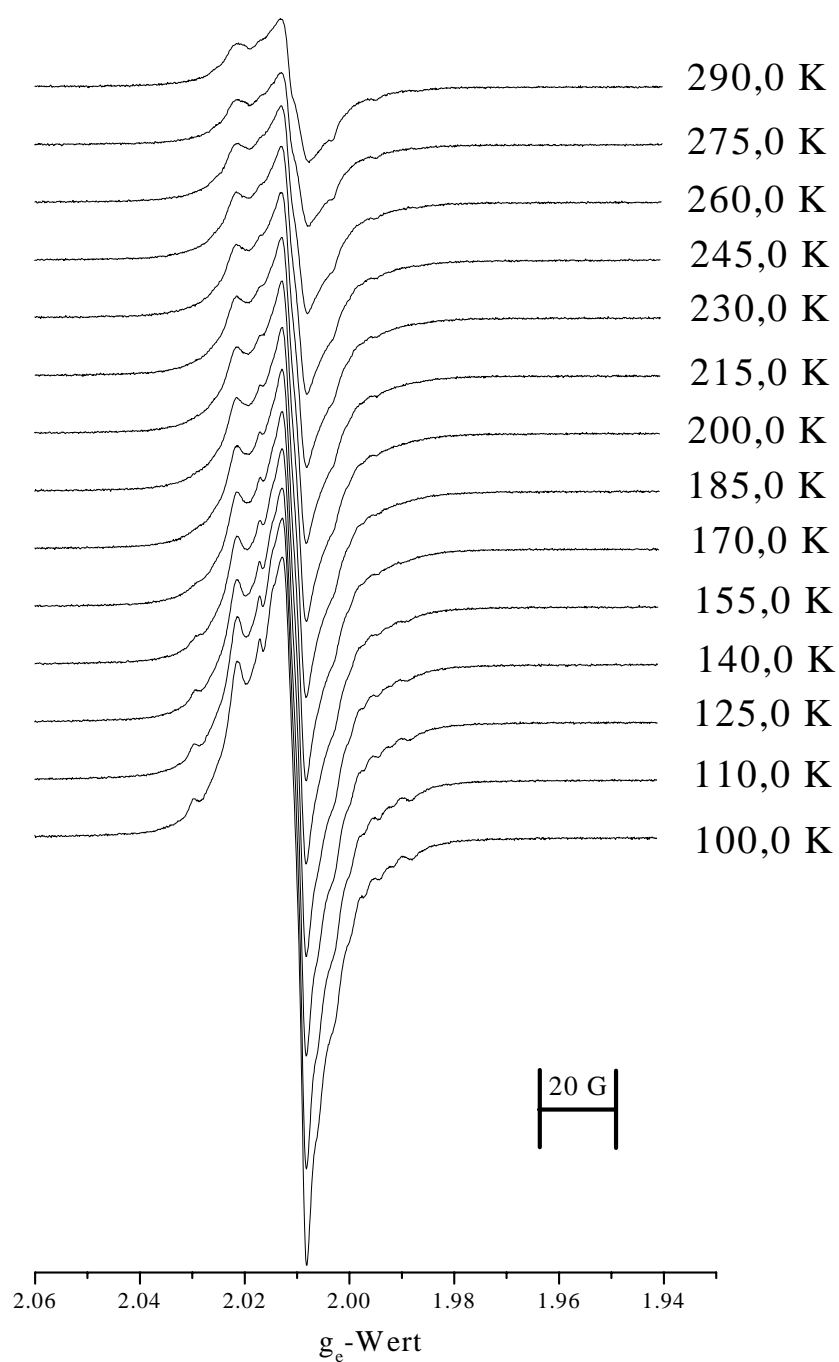


Abbildung 3.3: Die erste Ableitung des X-Band EPR-Pulverabsorptionsspektrums von **1** bei verschiedenen Temperaturen. Es ist nur eine geringe Verbreiterung des Signals mit steigender Temperatur zu beobachten. Die Feinstrukturen werden gleichzeitig zunehmend schlechter aufgelöst.

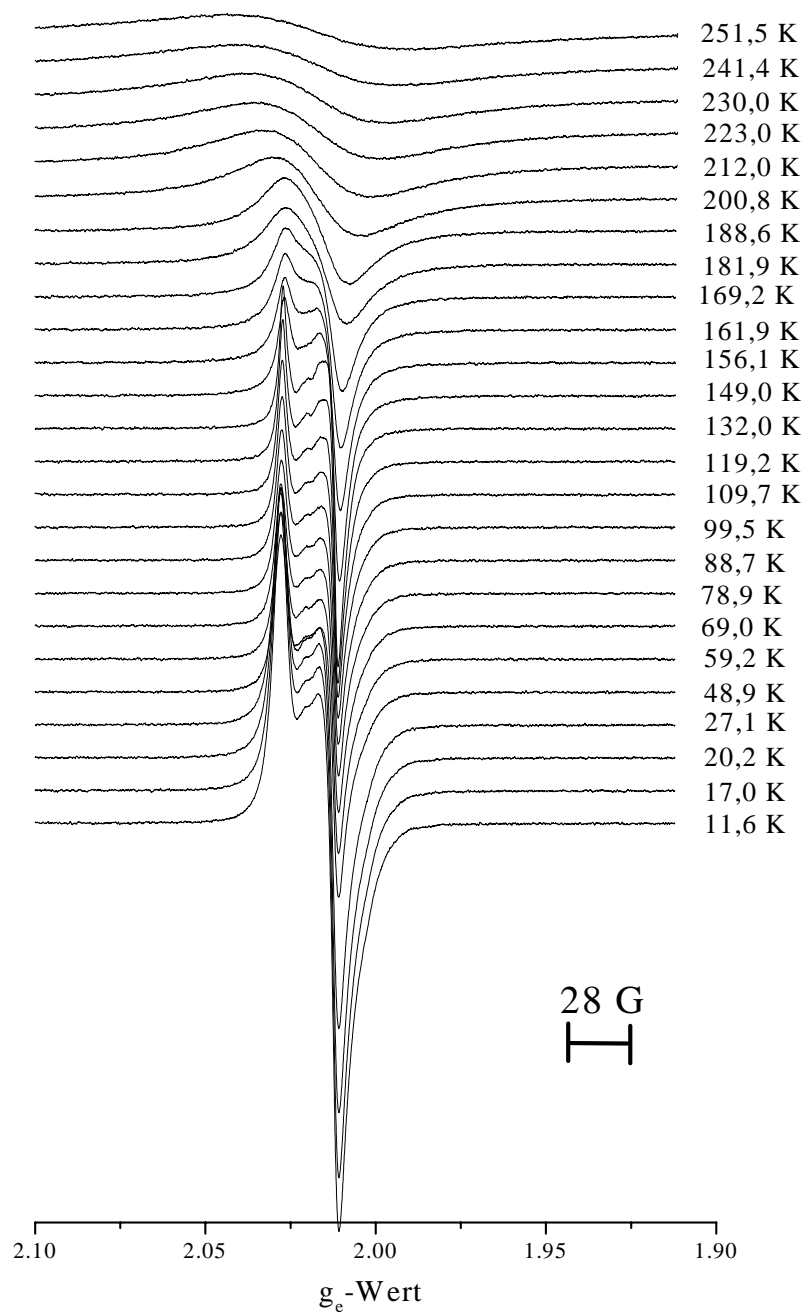


Abbildung 3.4: Die erste Ableitung des X-Band EPR-Pulverabsorptionsspektrums von **2** bei verschiedenen Temperaturen. Der Übergang der Linienform vom typischen Signal eines kristallinen Pulvers bei tiefer Temperatur hin zu der homogenen, rein lorentzförmigen Signalförm bei Temperaturen >193 K geht auch mit einem deutlichen Intensitätsanstieg einher (die Signalintegrale werden in Abb. 3.9 in Kap. 3.2.3 gesondert dargestellt).

Um die Auflösung der Pulverspektren zu verbessern, kann man die Proben bei höheren Frequenzen messen (Messungen zum Beispiel statt im X-Band im Q-Band der Mikrowelle), womit nach Gl. 3.2 auch höhere magnetische Felder (mit einer magnetischen Flußdichte bis zu einigen Tesla) notwendig sind. Durch die größere Zeemanenergie werden die Signale auf der g_e -Werte-Skala auseinandergezogen (auf die Hyperfeinwechselwirkung und damit auf die Kopplungskonstante a ergibt sich dadurch allerdings kein Effekt), was die Anpassung von Modellen an die Spektren erleichtert. In Abb. 3.5 sind die Raumtemperatur-Pulverspektren von **2** im X- und im Q-Band gegenübergestellt, in Abb. 3.6 werden die Spektren bei 120 K miteinander verglichen.

Trotz der im Q-Band besseren Auflösung des Tieftemperaturpektrums ließ sich das Spektrum nicht unter der Annahme fitten, daß es sich um ein triaxiales System handelt, in dem ein Elektron mit zwei magnetisch äquivalenten Stickstoffatomen mit einer frei laufenden Kopplungskonstanten koppelt. In den für die Berechnung der Spektren angenommenen einfachen Modellen konnten allerdings weder Effekte durch Austauschverschmälerung beziehungsweise dipolare Verbreiterung noch durch Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Zentren berücksichtigt werden. Vermutlich handelt es sich zusätzlich in der Tieftemperaturphase nicht um ein einziges Spektrum, sondern um eine Überlagerung mehrerer.

3.2.3 Elektronenkonzentrationsbestimmung in **1** und **2**

Die beobachteten Intensitäten sind proportional zu der Anzahl der ungepaarten Elektronen, also zum paramagnetischen Anteil der statischen Suszeptibilität, wenn man den Fall großer Mikrowellenleistungen zunächst nicht betrachten möchte. In weiten Temperaturbereichen sind die Energieniveaus α und β aus Gl. 3.1 im wesentlichen gleich besetzt, so daß die Temperatur auf die gemessene Intensität einen nur geringen Einfluß hat. Bei sehr tiefen Temperaturen, wenn die Energie ΔE in der gleichen Größenordnung oder größer als kT ist, wird der energetische Grundzustand α thermisch deutlich stärker populiert. Damit können mehr Elektronen angeregt werden und Mikrowellenintensität absorbieren. Das Signal wird größer.

Neben der Temperatur spielen noch andere Faktoren bei der Intensitätsbestimmung eine Rolle. So ändert sich zum Beispiel das Signalintegral bei anderer Modulationsamplitude erheblich, ebenso natürlich bei einer anderen Signalverstärkung. Auch die Mikrowellenfrequenz ist wichtig, denn eine größere Änderung hier würde den Füllungsfaktor des Resonators verändern und damit die Empfindlichkeit. Am einfachsten umgeht man all diese Fehlerquellen, wenn man unter identischen Bedingungen Messungen an der Probe und an einem Standard mit genau bekannter Anzahl von Spins durchführt. Die wesentlichen Unterschiede zwischen Probe und Referenz sind die unterschiedlichen Dämpfungen der Mikrowelle im Resonator und damit eine Veränderung des Q-Faktors. Trotzdem lassen sich mit diesem Verfahren Spinkonzentrationen in unbekannten

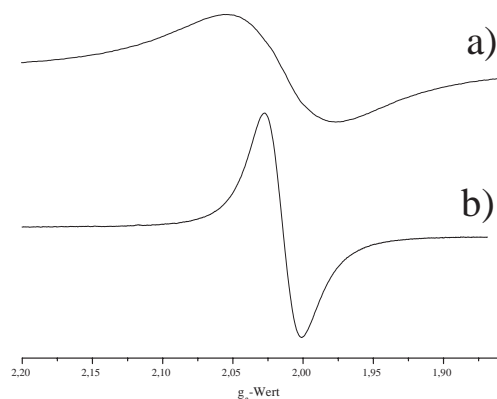


Abbildung 3.5: Die Spektren von gepulvertem **2** im X- (a) und im Q-Band (b) zeigen bei 293 K beide keine Feinstruktur, was bedeutet, daß die g_e -Wert-Anisotropie im Vergleich zur gesamten, durch die sehr kurze τ_2 bestimmte Linienbreite sowohl im X- wie auch im Q-Band klein ist. Die Q-Band Messung wirkt auf dieser g_e -Wert Skala gestaucht, die Ergebnisse beider Messungen sind aber untereinander konsistent.

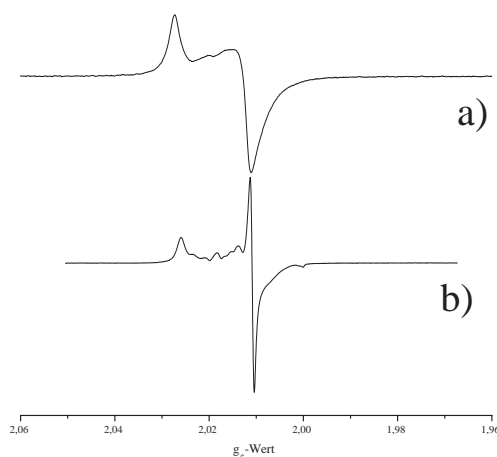


Abbildung 3.6: Bei diesen 120 K Messungen an gepulvertem **2** zeigt das Q-Band Spektrum (b) eine bessere Auflösung als das X-Band Spektrum (a). Trotzdem ließ sich das Spektrum nicht simulieren, auch wenn die Parameter aus der Messung von **1** in Lösung (s. Abb. 3.2) verwendet wurden.

Proben mit einer Genauigkeit von etwa 20% bestimmen [20].

Als Referenzsubstanz wurde im vorliegenden Fall 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxyl (**3** Abb. 3.7) verwendet, eine hellrote, im festen Zustand luftunempfindliche aber hitzeunbeständige Substanz, die pro Molekül einen ungepaarten Spin aufweist. Sie wurde in einer Reinheit von 97% von der Firma Aldrich, Deisenhofen, bezogen und bei unter 4°C gelagert. Gemessen wurde eine Lösung von **3** in über Natrium getrocknetem Toluol mit einer Konzentration von $1,1051 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Diese wurde aus 139,4 mg **3** durch Auflösen in Toluol und Auffüllen in einem Meßkolben auf einen Liter hergestellt.

Diese Lösung wurde in ein Quarzröhrchen mit 3 mm Innendurchmesser gefüllt und luftdicht verschlossen. Um eine möglichst hohe Meßgenauigkeit zu erhalten, wurde das Röhrchen durch den kompletten Resonator gesteckt, so daß aber noch Lösung oberhalb des Resonators im Röhrchen zu sehen war. Aus dem Innendurchmesser des Röhrchens und der Länge des Resonators ergab sich ein gemessenes Volumen von $0,336 \text{ cm}^3$, was einer Stoffmenge von $3,713 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ entspricht. Unter identischen Meßbedingungen und Spektrometereinstellungen wurden, direkt nach der Messung der Referenzsubstanz, 7,7 mg ($1,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) pulverisiertes **2**, das ebenfalls in ein Quarzröhrchen mit gleichem Durchmesser abgefüllt worden war, gemessen. Als weitere Probe wurde ein Einkristall von **1** mit einem Gewicht von 2,9 mg ($1,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) verwendet. Der Standard wurde in allen Messungen jeweils unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie die Proben bei Raumtemperatur gemessen. Für die genauen Meßbedingungen siehe Tab. 3.3 auf S. 41.

Die Integration beider Signale ermöglicht einen direkten Vergleich der Spinkonzentrationen [20] und damit, aus der temperaturabhängigen relativen Signalintegraländerung von **2** beziehungsweise **1**, auch die absoluten Änderungen für Temperaturen unter- und oberhalb Raumtemperatur.

Bei der Betrachtung der Werte muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Besetzungszahldifferenz bei sehr tiefen Temperaturen stark von den Besetzungszahldifferenzen bei höheren Temperaturen abweichen. Das muß bei der Messung von **2** berücksichtigt werden, weil hier bis zu Temperaturen des flüssigen Heliums gemessen wurde (siehe Abb. 3.9). Da das Signalintegral proportional zur

Verbindung 3 (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxyl (TEMPO))

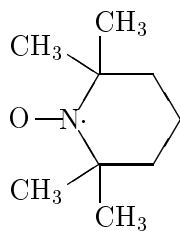


Abbildung 3.7: Referenzsubstanz zur Bestimmung der absoluten Elektronendichte

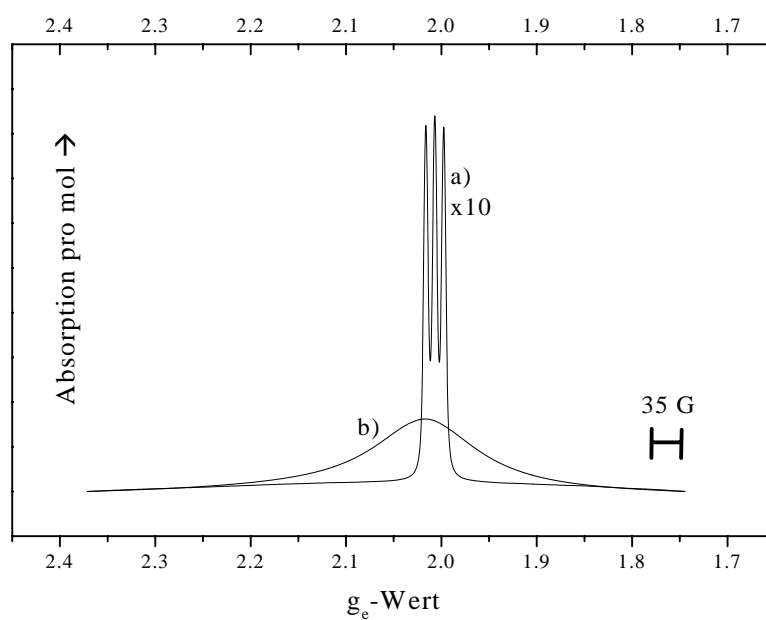


Abbildung 3.8: Das X-Band EPR-Pulverspektrum von **2**, oben Spektrum b), im Vergleich zum Standard **3**, oben Spektrum a), beide bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Meßbedingungen waren für beide Messungen identisch. Das Referenzsignal a) wurde um den Faktor 10 verkleinert, vorher wurden beide Integrale auf die jeweilige Stoffmenge normiert. Das Triplett dort ergibt sich durch die Hyperfeinwechselwirkung des Elektrons mit ^{14}N ($I = 1$).

Besetzungszahldifferenz ist, muß für die Bestimmung der Elektronenkonzentration eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Das Signalintegral A ist proportional zu ΔN :

$$A \propto \Delta N = N_\alpha - N_\beta \quad (3.5)$$

wobei N_α die Anzahl der Elektronen im unteren Energieniveau sind, die also eine Absorption verursachen können, und N_β ist die Anzahl an Elektronen im oberen Energiezustand. Der rechte Ausdruck in Gl. 3.5 kann durch zwei Boltzmannverteilungen dargestellt werden. Er läßt sich also umschreiben zu:

$$N_\alpha - N_\beta = \left(\frac{e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} - \frac{e^{-\frac{E_\beta}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \right) N_T \quad (3.6)$$

N_T ist die Gesamtzahl an Elektronen in der Tieftemperaturphase, die für **2** nach Abb. 3.9 im Temperaturbereich zwischen 80 K und 150 K weitgehend konstant ist. Wenn man nun wie hier ein System aus nur zwei Energieniveaus betrachtet, und das untere Niveau $E_\alpha = 0$ setzt, dann ergibt sich aus Gl. 3.6

$$\Delta N = \left(\frac{e^{-\frac{E_\alpha}{kT}} - e^{-\frac{E_\beta}{kT}}}{e^{-\frac{E_\alpha}{kT}} + e^{-\frac{E_\beta}{kT}}} \right) N_T = \left(\frac{e^{-\frac{0}{kT}} - e^{-\frac{E_\beta}{kT}}}{e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{E_\beta}{kT}}} \right) N_T = \left(\frac{1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} \right) N_T \quad (3.7)$$

Das ΔE ist nach Gl. 3.2 vorgegeben, so daß die rechte und linke Seite von Gl. 3.7 nur noch mit der Elektronendichte N_T der Tieftemperaturphase multipliziert werden muß. Dieser Wert kann dann durch eine Anpassung von Gl. 3.8 an die gemessenen Werte ermittelt werden.

$$A \propto N_T \cdot \frac{1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} \quad (3.8)$$

In Abb. 3.9 wird die Funktion aus Gl. 3.8 (nach der Anpassung von N_T im Temperaturbereich zwischen 11,6 K und 160 K) gestrichelt dargestellt. Der vorgegebene Funktionsparameter war $\Delta E = 5,562 \cdot 10^{-24}$ J, was nach Gl. 3.2 dem Energieunterschied zwischen dem α - und β -Energieniveau entspricht.

Die in Abb. 3.9 bereits dargestellte Elektronendichte n errechnet sich unter Berücksichtigung der Einwaage und der kristallographischen Dichte ($2,37 \frac{g}{cm^3}$) von **2**. Bei der Berechnung von n wird hier vorausgesetzt, daß sich Referenz und Probe im Temperaturverhalten der paramagnetischen Suszeptibilität nach dem Curie-Gesetz verhalten. Während das für den Fall der Referenzsubstanz angenommen werden darf, gilt für den Fall, daß **2** in der Hochtemperaturphase als „niederdimensionales Metall“ vorliegt, obige Berechnung nicht mehr, denn dann liegt in **2** Pauli-Paramagnetismus vor. Ein direkter Vergleich der Flächen unter den Absorptionssignalen ist in Tab. 3.1 dargestellt.

Die Elektronenkonzentrationen errechneten sich aus der Einkristallstrukturanalyse der Literatur [5], in der eine mit zwei Molekülen besetzte Elementarzelle mit einem Volumen von 575 \AA^3 angegeben wurde. Aus den EPR-Messungen

	Substanz	Menge [mol]	Temperatur	Signalintegral [a. u.]
Abb. 3.8 a)	3 (TEMPO)	$3,713 \cdot 10^{-7}$	295	$2,14 \cdot 10^8$
Abb. 3.8 b)	2	$1,021 \cdot 10^{-5}$	295	$1,70 \cdot 10^9$

Tabelle 3.1: Vergleich der Signalintegrale für Referenzsubstanz **3** mit **2**.

errechnet sich für Raumtemperatur der Beitrag der Elektronen zum Signal bezogen auf die theoretische Gesamtelektronenzahl der Probe zu 7,9 %, das heißt, daß bei dieser Temperatur etwa jedes dreizehnte Elektron zum Signal beiträgt und damit ungepaart ist. Aus den Kristallstrukturdaten ergibt sich ein Volumen von $9,52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ für ein Mol Elektronen, was in dieser Betrachtung eine maximale Elektronenkonzentration von $6,956 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ bedeutet. 7,9 % davon ist der Wert der Elektronenkonzentration für Raumtemperatur in Abb. 3.9 ($5,49 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$).

Analog zu der oben für **2** beschriebenen Vorgehensweise war die Versuchsdurchführung für **1**. Hierfür wurde ein Einkristall mit einem Gewicht von 2,9 mg ($1,019 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) in einem Handschuhkasten in ein Quarzröhrchen abgefüllt, evakuiert und dann abgeschmolzen. Ein Einkristall wurde gewählt, weil hier die Reinheit auch für diese empfindlichen Messungen entsprechend groß ist. Die Vergleichsmessung wurde ebenfalls mit einer Lösung von **3** bei Raumtemperatur durchgeführt. Da die Signalintensität des Einkristalls recht gering ist, wurde nach Auswertung der Vergleichsmessung die erhaltene Elektronendichte auf das Signal der Pulvermessung von **1** bei 290 K, die in Abb. 3.3 dargestellt ist, umgerechnet und die Elektronendichten der anderen Temperaturen aus den entsprechenden Pulvermessungen bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 3.10 abgebildet. Die Werte für den relativen Vergleich zwischen der Einkristallprobe und der Referenzsubstanz ist in Tab. 3.2 zusammengestellt:

Substanz	Menge [mol]	Temperatur [K]	Signalintegral [a. u.]
3 (TEMPO) ¹	$3,713 \cdot 10^{-7}$	295	$3,87 \cdot 10^7$
1	$1,021 \cdot 10^{-5}$	295	$1,70 \cdot 10^9$

Tabelle 3.2: Vergleich der Signalintegrale der Referenz **3** mit Substanz **1**.

Zur Berechnung der Elektronenkonzentrationen wurde auf die Röntgen-Einkristallstrukturuntersuchung zurückgegriffen, die in Kap. 7 näher beschrieben wird. Eine Elementarzelle von **1** besitzt ein Volumen von 985 \AA^3 bei vier Molekülen oder acht Radikalelektronen pro Elementarzelle. Die maximale Elektronendichte, wieder bezogen auf die im EPR-Spektrum theoretisch sichtbaren Radikalelektronen, beträgt damit $8,12 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$. Von den in der Probe theoretisch vorhandenen $8 \cdot 1,019 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ Elektronen werden aber bei 290 K nur $3,262 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ mit Hilfe der EPR-Spektroskopie detektiert, also 0,04 %, womit die tatsächliche Elektronendichte bei Raumtemperatur nur $3,248 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$

¹wegen einer anderen Geräteeinstellung ist das Signalintegral hier kleiner als in Tab. 3.1

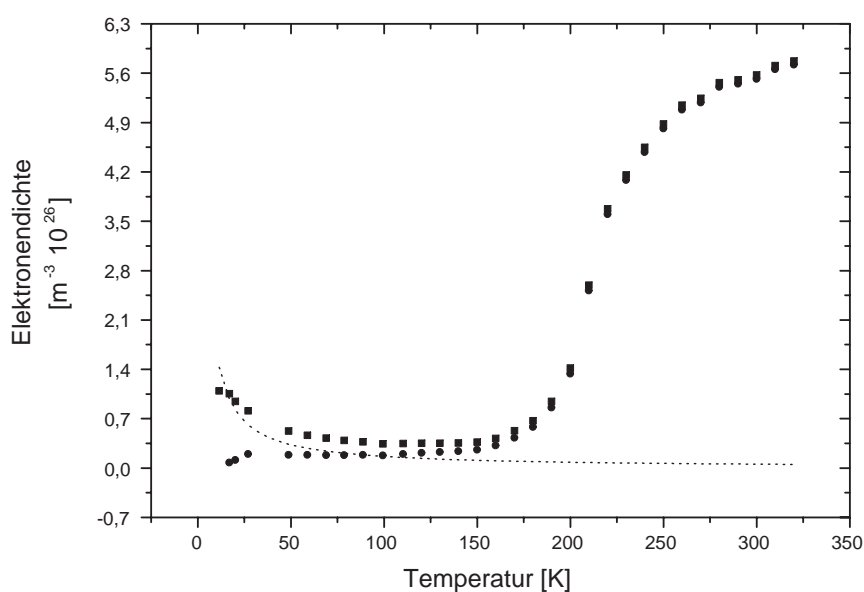


Abbildung 3.9: Die aus den integrierten X-Band Absorptionssignalen von **2** als Funktion der Temperatur berechneten Elektronendichten. Die Absorptionssignale sind, bis auf Temperaturen unter 100 K, proportional zu der Anzahl der vorhandenen Spins. Darunter macht sich die veränderte Besetzungszahldifferenz deutlich bemerkbar. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf, der nach Gl. 3.8 den Einfluß der mit fallender Temperatur steigenden Besetzungszahldifferenz darstellt. Die Kreise stellen den um diese Werte durch Subtraktion korrigierten Verlauf dar.

beträgt. Bei tieferen Temperaturen steigt die Anzahl der detektierbaren Spins auf 0,15 % (100 K). Etwas höher ist die Elektronenkonzentration bei Raumtemperatur in Einkristallen von 1,3-Bis-(1,2,3,5-dithiadiazolyl)-benzol, die bei 0,82 % liegt und mit steigender Temperatur bis etwa 50°C auf 0,52 % abnimmt [21]. Die Erklärung für dieses Temperaturverhalten, das ja qualitativ auch in **1** gefunden wird (vergleiche Abb. 3.10), wird mit einem „Ausheilen“ der Kettenbrüche und Kristalldefekte, die für die Signale verantwortlich sind, erklärt. Erst danach steigt die Spinkonzentration in diesem Beispiel wieder an, was auf ein Aufbrechen der Radikal-Radikal-Bindung zurückzuführen ist [21]. Die geringe Differenz zwischen den in 1,3-Bis-(1,2,3,5-dithiadiazolyl)-benzol und in **1** gefundenen Spinkonzentrationen ist bedingt durch eine zufällig höhere oder niedrigere Fehlstellenkonzentration, wie sie zum Beispiel durch unterschiedlich feines Mahlen der Substanzen für die Messungen entstehen kann, und kann nicht als materialspezifische Eigenschaft angesehen werden.

3.2.4 Relaxationszeitenbestimmungen in **2**

Aus der Linienform lassen sich Rückschlüsse auf die Geschwindigkeiten der Relaxationsvorgänge der ungepaarten Elektronen im beobachteten Material ziehen. Grundsätzlich beobachtet man lorentzförmige oder gaussförmige Signale, sehr häufig treten auch Mischungen mit wechselnden Anteilen auf. Signale, die einen großen Gauß-Beitrag enthalten, sind häufig Folge nicht aufgelöster „Spin-Pakete“, die jeweils selber eine reine Lorentzform aufweisen. Sie treten auf, wenn für die ungepaarten Elektronen eine Verteilung unterschiedlicher magnetischer Umgebungen vorliegt. Wenn die Verteilung auf der g_e -Wert-Achse wesentlich größer ist als die Verbreiterung des Signals durch Relaxationsvorgänge, dann liegt ein gaussförmiges oder „inhomogenes“ Signal vor, wenn andererseits die Relaxationsvorgänge so kurz sind, daß das Signal rein lorentzförmig wird, ergibt sich ein „homogenes“ Signal.

Für die Untersuchung der hier vorliegenden kristallinen Pulver sollte man durch die Zeeman-(g_e -Wert)-Anisotropie eine spezielle Verteilung des Signals auf der g_e -Achse erwarten.

Weil die Signalform im rein homogenen Fall ausschließlich durch Relaxationsprozesse hervorgerufen wird, läßt sich für Pulver von **2** in der Hochtemperaturphase aus der Linienbreite direkt die Relaxationszeit bestimmen. In magnetisch unverdünnten Systemen ist die Spin-Spin-Relaxationszeit τ_2 meistens kürzer als die Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_1 und bestimmt so die beobachtete Linienbreite, für einen Spin-Gitter-Relaxationsprozeß muß nämlich entweder eine Schwingungsmode des Gitters mit der Energie $g_e \beta_e B$ vorhanden sein („Direkter Prozeß“, nur bei tiefen Temperaturen), oder es kommt zu einem Raman-Prozeß, bei dem ein Phonon am angeregten Elektron gestreut und ein zweites Phonon mit einer entsprechend höheren Energie erzeugt wird. Bei einer weitgehend gleichmäßigen Verteilung und einer hohen Konzentration der ungepaarten Elektronen im System (die Spin-Spin-Wechselwirkung ist pro-

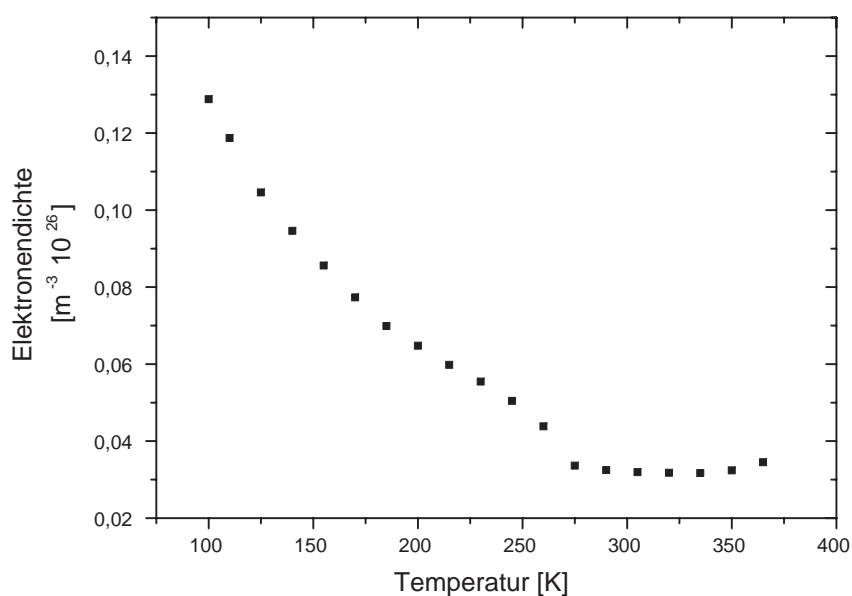


Abbildung 3.10: Die temperaturabhängige Elektronenkonzentration von **1**, berechnet durch einen Vergleich zwischen den integrierten X-Band Absorptionssignalen mit dem Standard **3**. Die Elektronenkonzentrationen rühren hier von Kettenbrüchen und -enden her und sind in ihrem Absolutwert deutlich niedriger als die Werte aus Abb. 3.9. Die Elektronenkonzentration ist aber vergleichbar mit der Konzentration von **2** in der Tieftemperaturphase. Das Sinken der Elektronenkonzentration in **1** mit steigender Temperatur kann mit einem „Heilen“ der Kettenbrüche erklärt werden.

portional zu $\frac{1}{r^3}$, wobei r der Abstand zwischen den Elektronen ist) wird auch die Spin-Spin-Relaxationszeit τ_2 , die ja nicht mit einer Energiedissipation einhergeht, sehr kurz (dipolare Linienverbreiterung). Um bestimmen zu können, ob τ_1 oder τ_2 die homogene Linienform bestimmen, können entweder temperaturabhängige Messungen der Linienbreite vorgenommen werden (oberhalb der Debye-Temperatur ist $\tau_1 \propto \frac{1}{T^2}$), oder τ_1 kann mit einer gepulsten oder einer cw-Methode direkt gemessen werden. Letzteres erfolgt für homogene Linienformen über die Bestimmung der Sättigung des Signals als Funktion der Mikrowellenleistung beziehungsweise des eingestrahnten \vec{B}_1 -Feldes [20].

Ein Effekt, welcher der dipolaren Linienverbreiterung entgegenwirkt, ist die Austauschverschmälerung. Durch schnelle Austauschprozesse der Elektronen, zum Beispiel durch Hopping-Vorgänge, werden Verbreiterungen, die durch Hyperfeinwechselwirkungen mit magnetischen Momenten der Gitteratome entstanden sind, wieder aufgehoben. Die beobachteten Elektronen „spüren“ nur noch ein gemittelttes Feld durch die Kerne, so daß die Hyperfeinstruktur herausgemittelt wird und sich das Signal verschmälert. Weil in der Hochtemperaturphase von **2** die Linienbreite mit etwa 450 G aber sehr viel größer ist als der durch Hyperfeinwechselwirkung zu erwartende Wert von etwa 100 G (das entspricht der Signallbreite von pulverisiertem **1** bei 250 K), sollte dieser Effekt im vorliegenden Fall keinen Einfluß auf die beobachtete Linienbreite haben.

Ein Vergleich der aus dem lorentzförmigen Absorptionssignal ermittelten Relaxationszeit (meistens entspricht das τ_2) mit der Relaxationszeit τ_1 aus der Signalsättigung zeigt, ob die Signalform tatsächlich nur von τ_2 bestimmt wird. Meistens sollte τ_1 einige Größenordnungen länger sein als τ_2 .

Die Spin-Spin-Relaxationszeit kann im vorliegenden Fall bei **2** für Temperaturen oberhalb 200 K direkt aus der Linienbreite des Signals errechnet werden, denn es handelt sich in diesem Temperaturbereich um ein homogenes Signal mit einer rein lorentzförmigen Linienform (siehe Abb. 3.11 a) für 230 K oder auch Abb. 3.4). Durch die kurze Relaxationszeit τ_2 wird das Signal so stark verbreitert, daß selbst in einer Pulverprobe weder im X- noch im Q-Band g_e -Anisotropie oder Hyperfeinanisotropie aufgelöst werden konnten. τ_1 kann nicht der linienbreitebestimmende Effekt sein, denn in dem betrachteten Temperaturbereich sollte sich der Reziprokwert der Spin-Gitter-Relaxationszeit und damit die Linienbreite mit $\frac{1}{T^2}$ verändern. Das entspräche in dem betrachteten Temperaturintervall einem Faktor von zwei, beobachtet wird aber ein Zunahme der Linienbreite um den Faktor 3,5. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit kann außerdem direkt durch ein Sättigungsexperiment ermittelt werden, das weiter unten beschrieben ist. Das Ergebnis kann dann mit der Linienbreite verglichen werden.

Die Relaxationszeit τ_2 ergibt sich so direkt aus der Halbwertsbreite des lorentzförmigen Signals oder, was bequemer zu ermitteln ist, aus der Differenz der magnetischen Feldstärke ΔB_0 zwischen dem Minimum und dem Maximum

der ersten Ableitung des Absorptionssignals zu:

$$\tau_2 = \frac{\hbar}{\sqrt{3} g_e \beta_e \Delta B_0} \quad (3.9)$$

Daraus ergibt sich bei Raumtemperatur ein τ_2 von $2,4 \cdot 10^{-10}$ s, Werte für weitere Temperaturen können Abb. 3.11 entnommen werden.

Das über die Linienbreite ermittelte τ_2 muß zur Bestimmung von τ_1 herangezogen werden. Durch eine leistungsabhängige Messung des Signalintegrals von **2** (dargestellt in Abb. 3.12) und vorhergehender Bestimmung des im Resonator am Ort der späteren Messung herrschenden \vec{B}_1 -Feldes der Mikrowelle läßt sich τ_1 nach folgender Gleichung berechnen [22]:

$$\frac{A}{2 A_{max}} = \frac{\gamma_e B_1 \sqrt{\tau_1 \tau_2}}{1 + \gamma_e^2 B_1^2 \tau_1 \tau_2} \quad (3.10)$$

Für eine Pulverprobe von **2** wurde bei 230 K die Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_1 bestimmt. Sie ist mit $2 \cdot 10^{-5}$ s etwa vier Größenordnungen länger als τ_2 , die bei 230 K $5,4 \cdot 10^{-10}$ s beträgt (siehe Abb. 3.11). In Abb. 3.12 wird die Abhängigkeit des Signalintegrals bezogen auf das doppelte Signalintegralmaximum als Funktion der am Ort der Probe herrschenden \vec{B}_1 -Feldes aufgetragen. Das \vec{B}_1 -Feld ist dabei proportional zur Wurzel der eingestrahlten Mikrowellenleistung.

Zur Bestimmung der für die Berechnung von τ_1 entscheidenden Stärke der rotierenden Komponente des magnetischen Feldes der Mikrowelle (B_1) im Resonator am Ort der Probe wird eine metallische Kugel mit dem Radius a eingebracht und die Veränderung der Resonanzfrequenz ν des Resonators im Vergleich zum leeren Resonator, der Frequenz ν_0 , beobachtet [23]. Neben dieser Resonanzverschiebung muß aber auch der Gütefaktor Q_L des (hier mit einer Metallkugel) beladenen Resonators bekannt sein [24]. Er berechnet sich aus der im Resonator gespeicherten Energie geteilt durch den Energieverlust im Resonator. Im Falle eines kritisch gekoppelten Systems ist letzteres gleich der eingestrahlten Leistung, und Q_L läßt sich nach Gl. 3.11 vereinfacht berechnen.

$$Q_L = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \quad (3.11)$$

Die experimentelle Bestimmung von $\Delta\nu$ erfolgt durch das Ausmessen der vollen Breite bei halber Leistung des vom Resonator mit Metallkugel reflektierten Signals. Für die Berechnung der rotierenden Komponente des magnetischen Feldes, also B_1 , ergibt sich Gl. 3.12 nach [23] und [24].

$$|\vec{B}_1| = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(\nu^2 - \nu_0^2)}{\nu_0^2} \frac{\mu W}{\pi^2 \Delta\nu a^3}} \quad (3.12)$$

Der Betrag von $|\vec{B}_1|$ liegt bei den hier durchgeführten Messungen in der Größenordnung von einigen hundert Milligauss. Mit Hilfe von Gl. 3.12 wurde die Abszisse in Abb. 3.12 berechnet.

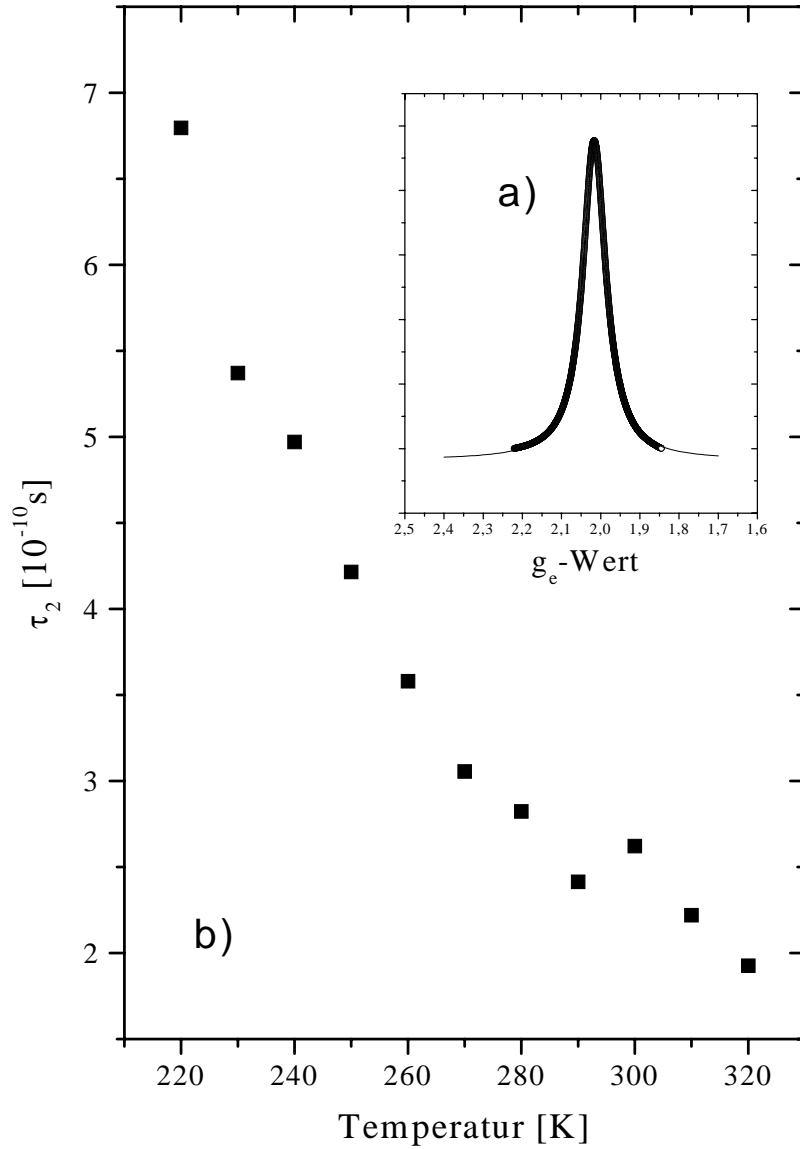


Abbildung 3.11: Die Signalformanalyse eines Pulverspektrums bei 230 K von **2** in Teilbild a) zeigt, daß das Signal mit einer Lorentzfunktion gut wiederzugeben ist, daß es sich also um ein homogenes Signal handelt. Teilbild b): Aus der Linienbreite läßt sich für den Temperaturbereich von 220 K bis 320 K temperaturabhängig die Spin-Spin-Relaxationszeit bestimmen. Bei Temperaturen unterhalb 220 K wird die Linienform inhomogen, so daß mit einer cw-Methode diese Relaxationszeit nicht mehr ermittelt werden kann.

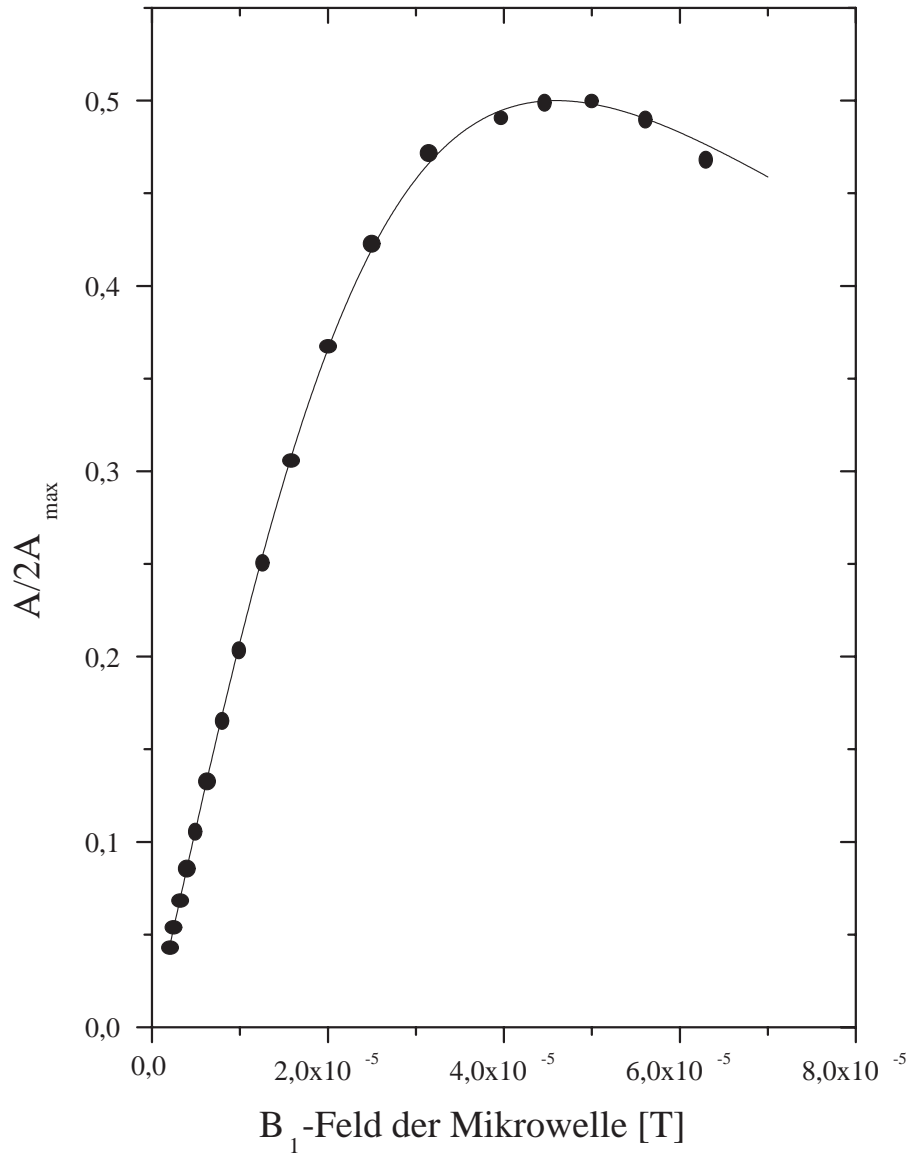


Abbildung 3.12: Die Auftragung des Signalintegrals von **2** über der doppelten Maximalintensität bei 230 K gegen das am Ort der Probe herrschende B_1 -Feld erlaubt die Anwendung von Gl. 3.10 als Fitfunktion. Als einziger Parameter ist dabei die Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_1 freigegeben. Man erhält so für τ_1 einen Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ s, der Fehler auf diesen Meßwert liegt aufgrund der nur recht ungenauen Bestimmung der Feldstärke B_1 am Ort der Probe bei etwa 20%.

3.3 Ergebnisse der cw-Messungen an Einkristallen

Für die EPR-spektroskopischen Untersuchungen der Einkristalle von **1** und **2** wurde das gleiche Spektrometer verwendet wie bereits in Kap. 3.2 beschrieben.

In einem Handschukasten mit einem Atmosphärensauerstoffgehalt von weniger als 20 ppm wurden die Kristalle unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und mit etwas Silikonfett in einem Quarzrohr entsprechend der zu messenden Richtung befestigt. Das Röhrchen (mit einem Innendurchmesser von etwa 4 mm) wurde mit einer Kappe verschlossen und mit flüssigem Wachs gasdicht versiegelt.

Die kristallografische Orientierung der Einkristalle im \vec{B}_0 -Feld erfolgte optisch mit den Ergebnissen der röntgenografischen Weissenbergaufnahmen (siehe dazu auch Kap. 7.2, S 77). Um die mögliche Bildung weiterer paramagnetischer Zentren durch Röntgenstrahlung im Kristall auszuschließen, wurde nicht der später für die EPR-Messung vorgesehene Kristall, sondern ein anderer Kristall aus der gleichen Charge im Röntgenstrahl vermessen. Durch die – für eine optische Orientierung der Kristallachsen günstige – Form der Einkristalle (Form von Nadeln oder langgezogenen Plättchen) konnten den optischen Kristallachsen aus diesen Messungen sehr einfach und zuverlässig die kristallographischen Kristallachsen zugeordnet werden.

Für die Aufnahme der winkelabhängigen EPR-Spektren wurde ein automatisches Einkreisgoniometer verwendet, das die Drehung des Kristalls im Resonator möglich macht. Die Reproduzierbarkeit des Goniometers betrug 1° pro volle Umdrehung. Alle Tieftemperaturmessungen wurden durch Anblasen der Probe mit flüssigem Stickstoff beziehungsweise für die sehr tiefen Temperaturen mit flüssigem Helium durchgeführt. Die Kristalle, die zunächst optisch im Feld orientiert wurden, wurden durch das Goniometer automatisch jeweils neu zum B_0 -Feld justiert und die Spektren aufgenommen.

3.3.1 Einkristall-EPR an **1**

Obwohl sich das Pulver-EPR-Signal von **1** sowohl in Bezug auf die Intensität (s. Abb. 3.10) wie auch hinsichtlich der Pulversignalform wesentlich mit der Temperatur ändert (s. Abb. 3.3), existiert anders als im Falle von **2** offenbar keine Tieftemperaturphase, denn die EPR-Signale zeigen keine drastischen Änderungen innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs auf. Deshalb wurden Einkristalluntersuchung mit Hilfe der EPR-Spektroskopie nur bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei ergab sich durch die Kristallform die experimentelle Schwierigkeit, daß der Kristall zwar um die (optisch längste) a-Achse zu drehen war, aber die a-Achse selber nicht parallel zum B_0 -Feld gestellt werden konnte, weil sie im Vergleich zu der Dimension des verwendeten Resonators zu lang war. Die Zuordnung der kristallographischen Achsen zu den optischen Achsen erfolgte an einem anderen Kristall der gleichen Charge durch Röntgenaufnahmen an einem IPDS Flächendetektorsystem der Firma STOE [25]. Kristalle, die durch

ihren Wuchs eine für eine Orientierung $B_0 \parallel a$ -Achse ausreichend kurze optische a -Achse besaßen, waren wiederum so klein, daß sie ein zu schwaches Signal zeigten. Durch die Aufnahme des isotropen Lösungsspektrums (s. Abb. 3.2, S. 18) und einen Vergleich der Spektren der beiden Extremalstellungen des Kristalls zu B_0 war es möglich, die fehlende Orientierung in Bezug auf den g_e -Wert und die Hyperfeinwechselwirkung a_N zu berechnen.

Die Ergebnisse der Einkristall-EPR von **1** als Funktion des Winkels zum B_0 -Feld sind in Abb. 3.13 dargestellt. Es existiert eine deutliche Winkelabhängigkeit der Stickstoff-Hyperfeinkopplungskonstanten und des g_e -Wertes, wobei bemerkenswert ist, daß beide Parameter nach einer Drehung um 90° wieder den Ausgangswert angenommen haben. Verantwortlich dafür ist die Existenz von zwei senkrecht aufeinanderstehenden Dimeren im Kristall (siehe auch Abb. 7.2 in Kap. 7.3.1, S. 80). Eine Drehung um 90° bedeutet also wieder eine identische Orientierung des Kristalls zum Magnetfeld, solange um die a -Achse gedreht wird. Damit wiederholen sich die Extremalpositionen, also die in Bezug auf die Hyperfeinkopplungskonstante und den g_e -Wert herausragenden Positionen, nach einer Drehung um 90° , nicht erst nach 180° , wie für einen Kristall mit einem monoklinen Gitter zunächst zu erwarten gewesen wäre.

Der g_e -Wert und die Stickstoffhyperfeinkopplungskonstante a_N der noch fehlenden Orientierung der a -Achse $\parallel B_0$ -Feld wurde mit Hilfe des isotropen Spektrums (s. Abb. 3.2, S. 18) und der Simulation einer Extremalposition der Einkristallorientierung im B_0 -Feld erhalten, die Abb. 3.13 entnommen wurde [26]. Das Einkristall-Spektrum und die entsprechende Simulation ist in Abb. 3.14 abgebildet. Der Fit ergibt zwei g_e -Werte, nämlich $g_{e,1} = 2,00426$, also einen Wert recht nahe am Wert des freien Elektrons, sowie $g_{e,2} = 2,01856$. Der dritte $g_{e,3}$ -Wert errechnet sich für das vorliegende triaxiale System nach Gl. 3.13. Ganz analog ist die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Stickstoff-Hyperfeinkopplungskonstanten a_N . Die Werte aus dem Fit in Abb. 3.14 betragen $a_{N,1} = 12$ G und $a_{N,2} = 0,6$ G.

$$g_{e,iso} = \frac{g_{e,1} + g_{e,2} + g_{e,3}}{3} \quad (3.13)$$

Mit dem aus dem $CDCl_3$ -Lösungsspektrum von **1** gewonnenen isotropen $g_{e,iso}$ -Wert (2,01136) und $a_{N,iso}$ (5,1 G) ergibt sich $g_{e,3} = 2,01126$, sowie die Hyperfeinkopplungskonstante $a_{N,3} = 2,7$ G. Die kleinen zusätzlichen Signale an den Flanken der beobachteten Peaks in Abb. 3.14 a) entstehen durch eine kleine Absplitterung oder andere Fehler des großen Kristalls.

3.3.2 Einkristall-EPR an **2**

Im Gegensatz zu der Verbindung **1** gibt es in der Substanz **2** ein temperaturabhängiges Verhalten des EPR-Pulverpektrums (s. Abb. 3.4, S. 21), so daß auch die Einkristalluntersuchungen in der Hoch- und der Tieftemperaturphase durchgeführt werden mußten. Die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen

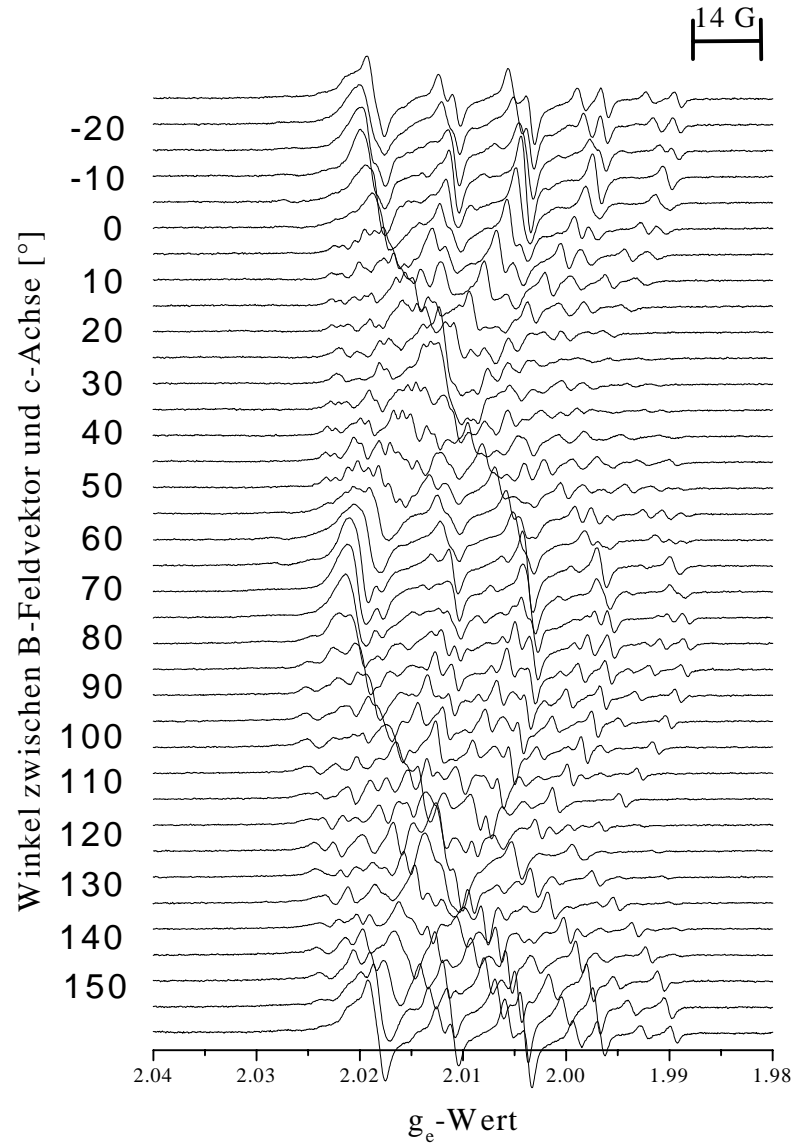


Abbildung 3.13: Winkelabhängigkeit des Einkristall-EPR-Signals von **1** bei Raumtemperatur. Die starke Anisotropie der g_e -Werte und der Hyperfeinkopplungskonstanten mit den Stickstoffatomen (a_N) ist deutlich zu erkennen. Es existieren im Kristall zwei „Sites“ (siehe auch Abb. 7.2 auf S. 80), die gegeneinander um 90° verdreht sind. So findet man Maximalwerte für g_e und a_N bereits nach einer Drehung um 90° wieder.

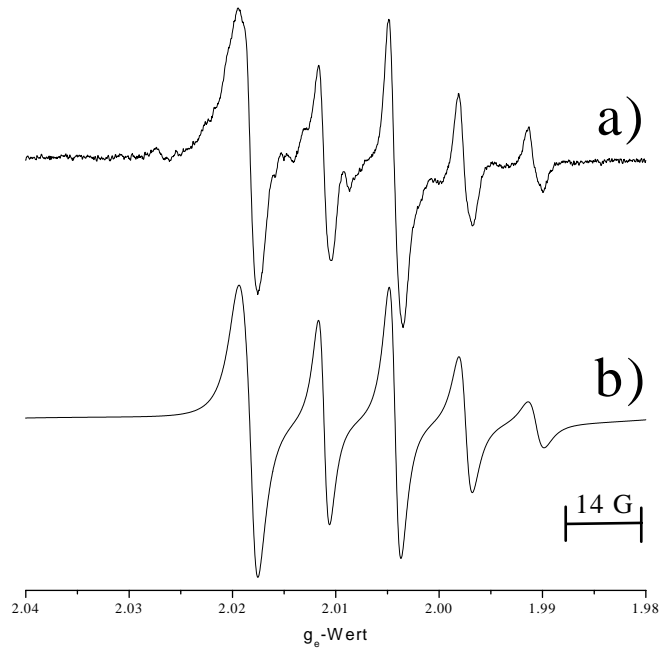


Abbildung 3.14: Eine Extremalposition der Einkristalldrehung im B_0 -Feld von **1** aus Abb. 3.13 ist oben in a) dargestellt. Das Fünf-Linien-Muster einer Dimerengruppe ist gut aufgelöst zu erkennen, mit einer Stickstoff-Hyperfeinkopplungskonstanten von $a_{N,1} = 12$ G; das gleiche Muster der Dimerengruppe, die senkrecht darauf steht, ist aufgrund der kleinen Kopplungskonstanten von nur $a_{N,2} = 0,6$ G nicht mehr aufgelöst. In b) ist die Simulation mit den vier Parametern $g_{e,1} = 2,00426$, $g_{e,2} = 2,01856$ und $a_{N,1} = 12$ G, $a_{N,2} = 0,6$ G abgebildet.

(20 K) wurden mit Hilfe einer Kühlung durch flüssiges Helium ermöglicht. Die Zuordnung der ausgezeichneten optischen Kristallrichtungen zu den kristallographischen Achsen erfolgte mit Hilfe von Weissenberg-Röntgenfilmen, die in Kap. 7.2 auf S. 77 näher erläutert werden. Für die Tieftemperaturmessungen konnte, bedingt durch die begrenzten Dimensionen des Resonators, nur die Einkristalldrehung um die optisch längste, also die a-Achse, durchgeführt werden.

Die Tieftemperatur-Einkristallspektren zeigen sehr schmale Linien, wie bereits das Pulverspektrum unterhalb 200 K andeutete. Mit einer gesamten Signalbreite von unter 10 G ist die Linie etwa um den Faktor acht schmäler, als das Signal in Einkristallen von **1** bei Raumtemperatur. Die dort ermittelte recht große Hyperfeinwechselwirkungskonstante $a_N = 12$ G ist in der Tieftemperaturphase von **2** nicht zu finden. Zudem ist das Signal in den Extremalpositionen (bei 0° , 90° und 180° in Abb. 3.15) rein lorentzförmig. Das zeigt, daß hier entweder keinerlei Hyperfeinwechselwirkung mit den Stickstoffatomen vorhanden ist, und die Relaxationszeiten gleichzeitig recht lang sind, oder daß diese Wechselwirkung durch einen schnellen Austausch (also eine Delokalisation) des Spins mit benachbarten Kernspins herausgemittelt wird (Austauschverschmälern). Die Effektivität dieses Vorganges steigt meistens mit der Spin-Konzentration. Dabei tauschen die Elektronen nicht notwendigerweise die Plätze im Kristall, sondern nur den Spin aus. Beobachtet wurde dieser Effekt zuerst in $(SO_3)_2NO^{2-}$ [27]. Für magnetisch unverdünnte Systeme, etwa aus Radikalen aufgebaute Festkörper, wird eine Austauschverschmälern häufig beobachtet. In Abb. 3.15 sind die Spektren als Funktion des Winkels zum \vec{B}_0 -Feld abgebildet. Dabei kann man zwei der drei erwarteten g_e -Werte direkt zu $g_{e,1} = 2,0132$ und $g_{e,2} = 2,0250$ bestimmen, in Abb. 3.16 sind auch die übrigen g_e -Werte als Funktion des Winkels abgebildet. Die Signalformen zwischen den Extremalpositionen zeigen hier keine reine Lorentzform mehr. Der dritte Wert, $g_{e,3}$, liegt, wie den Tieftemperatur-Pulvermessungen (s. Abb. 3.4 auf S. 21) zu entnehmen ist, zwischen diesen beiden und läßt sich aus den vorliegenden Messungen nicht direkt bestimmen.

Bei Raumtemperatur konnte der Kristall in alle Richtungen vermessen werden, denn der Platz im verwendeten Resonator reichte aus, Quarzröhrchen mit größerem Durchmesser zu verwenden. Der Kristall zeigte – wie auch in der Tieftemperaturphase – eine deutlich Anisotropie sowohl der g_e -Werte wie auch der Linienbreite. Da alle beobachteten Signale wieder einen lorentzförmigen Verlauf aufwiesen, konnte man daraus direkt die Spin-Spin-Relaxationszeit τ_2 (siehe Gl. 3.9) bestimmen. Die Ergebnisse der g_e -Werte als Funktion des Winkels für die Drehung um die a-Achse ist in Abb. 3.17 dargestellt. Die Linienbreiten, die für die Berechnung der dort dargestellten Relaxationszeiten benötigt wurden, wurden durch Anfitten von Lorentzfunktionen an die Absorptionskurven erhalten. Auf eine Darstellung der einzelnen Absorptionssignale wurde verzichtet, denn es wurde bei keinem Winkel eine Abweichung von der Lorentz-Linienform festgestellt.

In Abb. 3.17 zeigt sich, daß sich hier, wie auch in der Tieftemperaturphase,

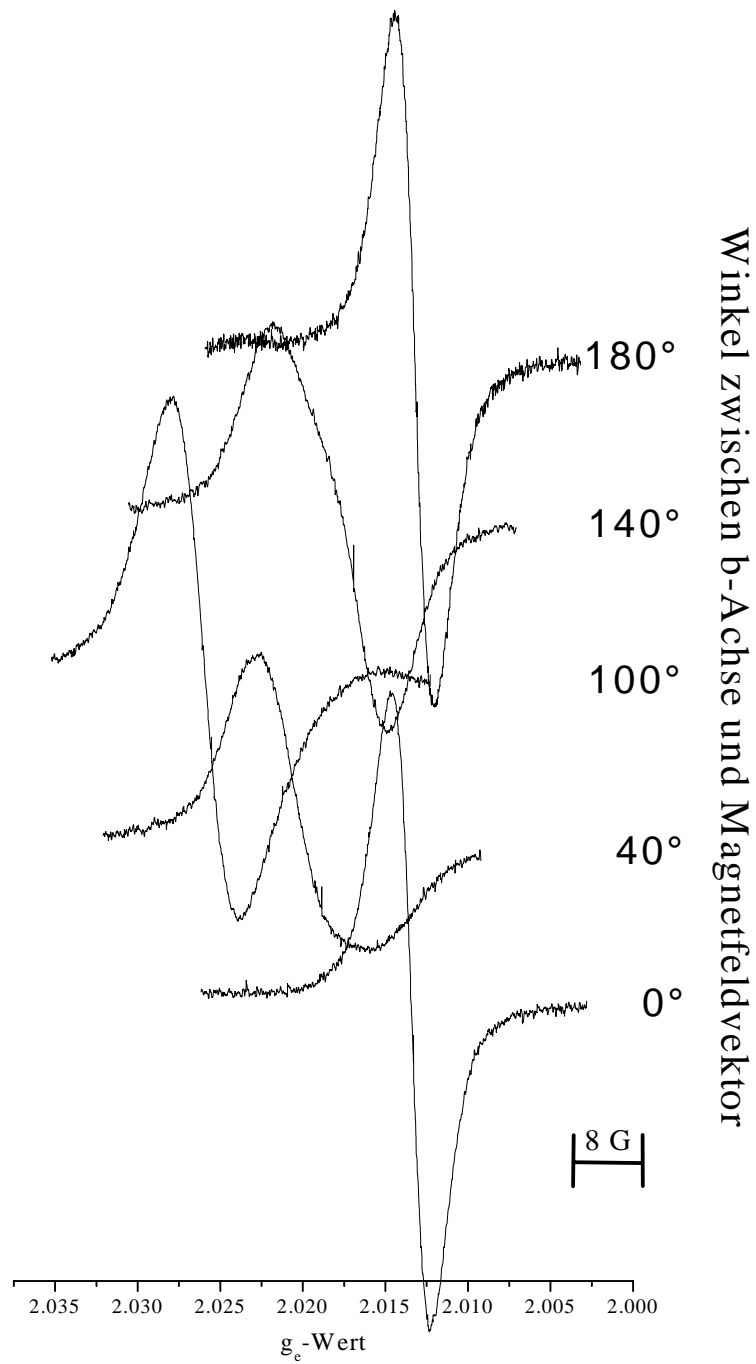


Abbildung 3.15: Die Drehung eines Einkristalls von **2** um die kristallographische a-Achse zeigt bei 20 K schmale, in den Extremalstellungen lorentzförmige Signale mit einer winkelabhängigen Linienbreite von unter 10 G. Die beiden g_e -Werte der Extremalstellungen sind $g_{e,1} = 2,0132$ und $g_{e,2} = 2,0250$, die Linienbreite beträgt dann nur 4 G beziehungsweise 8 G. Wie aus der Kristallstruktur zu erwarten war, wiederholt sich das Signal alle 180°.

die EPR-Parameter nach einer Drehung um 180° wiederholen. Die Drehung um die c-Achse ergab ein qualitativ vergleichbares Resultat: Auch hier wiederholen sich die EPR-Parameter alle 180° , wie aus der Kristallstruktur zu erwarten war. Bemerkenswert ist hier allerdings die extreme Abweichung des g_e -Wertes vom Wert für das freie Elektron, die in diesem Ausmaß bei organischen Radikalen bisher noch nicht beobachtet wurde. Die g_e -Werte und die Spin-Spin-Relaxationszeiten sind in Abb. 3.18 abgebildet.

3.4 Experimentelle Bedingungen

Für die jeweiligen Geräteeinstellungen der verschiedenen Spektren siehe Tab. 3.3.

	T [K]	ma [G]	$\sim \nu [10^9 s^{-1}]$	$\sim B_0 [T]$	P [mW]	$t_k [ms]$
Abb. 3.2 a)	100	2	9,225	0,3269	5	40
Abb. 3.2 b)	215	0,2	9,212	0,3272	1	10
Abb. 3.2 c)	293	0,1	9,217	0,3275	1	10
Abb. 3.4	<i>var.</i>	1	9,221	0,3260	0,7	80
Abb. 3.3	<i>var.</i>	0,1	9,217	0,3275	1	10
Abb. 3.8 a)	295	10	9,249	0,3290	5	40
Abb. 3.8 b)	295	10	9,255	0,3270	5	40
Abb. 3.9	<i>var.</i>	10	9,26	0,32	5	40
Tab. 3.2	295	1	9,1393	0,3250	5	40
Abb. 3.12	230	1	9,14	0,3236	<i>var.</i>	20
Abb. 3.13	293	0,31	9,85	0,351	10	81
Abb. 3.15	20	0,5	9,239	0,3277	10	300
Abb. 3.17	293	10	9,14	0,3500	10	327
Abb. 3.18	293	10	9,86	0,3288	10	327

Tabelle 3.3: Spektrometereinstellungen für die Spektren in Kap. 3.2.

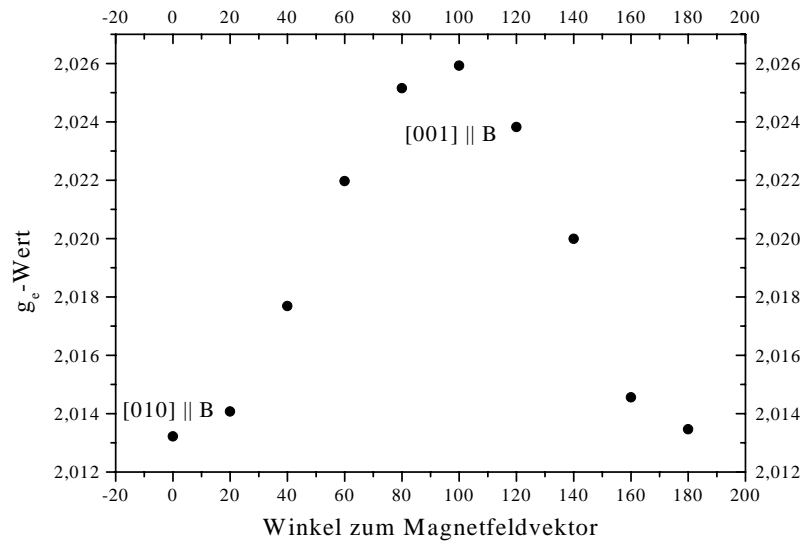


Abbildung 3.16: Die Änderung des g_e -Wertes bei einer Drehung eines Einkristalls von **2** bei 20 K um die kristallographische a-Achse zeigt eine Wiederholung der gefundenen Werte nach einer 180°-Drehung, vergleiche auch Abb. 3.15. Die g_e -Werte wurden durch Ermittlung der Maxima der direkten Absorptionssignale gefunden.

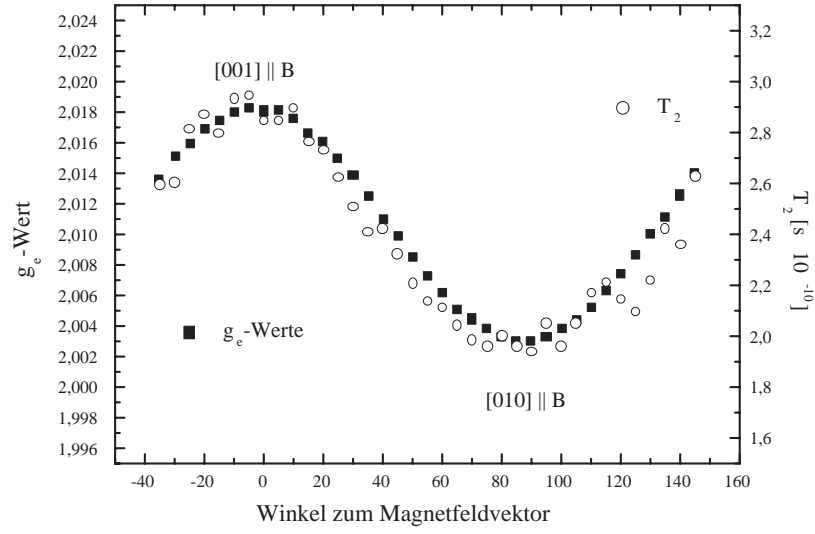


Abbildung 3.17: Die Drehung eines Einkristalls von **2** um die kristallographische *a*-Achse zeigt bei Raumtemperatur sehr breite Signale, die rein lorentzförmig sind und deren Linienbreite bei etwa 150 G liegt. Die g_e -Werte und die Linienbreiten wurden sehr exakt durch Anfitten von Lorentzfunktionen bestimmt. Daraus errechnen sich die ebenfalls dargestellten winkelabhängigen Relaxationszeiten τ_2 .

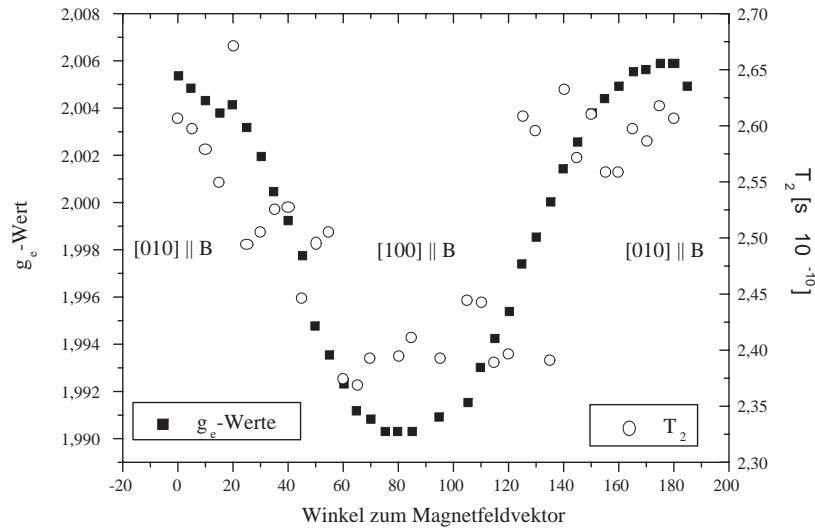


Abbildung 3.18: Die Drehung eines Einkristalls von **2** um die kristallographische *c*-Achse zeigt, vergleichbar mit der Drehung um die *a*-Achse, bei Raumtemperatur sehr breite Signale mit einer Linienbreite von etwa 150 G, die lorentzförmig sind. Ermittelt wurden die EPR-Parameter wie in Abb. 3.17 beschrieben.

Kapitel 4

Halleffektmessungen

4.1 Theoretische Grundlagen

Mit Hilfe des Halleffektes beziehungsweise der daraus resultierenden Hallkonstanten lassen sich im Falle von Metallen und Halbleitern Rückschlüsse auf die Konzentration n und das Vorzeichen der Ladungsträger bestimmen, die für den Transport des elektrischen Stromes \vec{j} durch die Probe verantwortlich sind. Der grundsätzliche Versuchsaufbau ist in Abb. 4.1 skizziert.

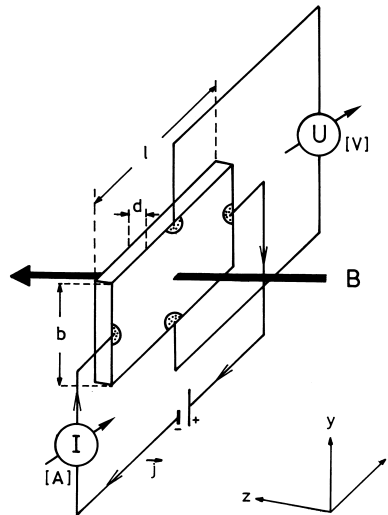


Abbildung 4.1: Die Skizze zeigt die Messung der Hallspannung U_H , die sich senkrecht zur Stromrichtung und senkrecht zur Magnetfeldrichtung aufbaut. Die hier gezeigte Schaltung wurde in allen Versuchen verwendet.

Die für den Halleffekt verantwortliche Kraft ist die Lorentzkraft \vec{F}_L , die sich nach Gl. 4.1 aus dem Kreuzprodukt der magnetischen Feldstärke und der Geschwindigkeit \vec{v} der Ladungsträger ergibt:

$$\vec{F}_L = e \vec{v} \times \vec{B} \quad (4.1)$$

In dem in Abb. 4.1 dargestellten Versuchsaufbau zeigt der Vektor der elektrischen Stromdichte \vec{j} in die positive x-Richtung und steht senkrecht auf der magnetischen Flußdichte \vec{B} , die in Richtung der z-Achse verläuft. Die Lorentzkraft wirkt daher in negativer y-Richtung. Ihr Betrag ergibt sich über die Definition der Stromdichte Gl. 4.2 nach Gl. 4.3.

$$e\vec{v} = \frac{\vec{j}}{n} \quad (4.2)$$

$$F_L = \frac{1}{n} j \times B \quad (4.3)$$

Die Ladungsträger werden nach unten abgelenkt, wodurch sich entlang der y-Achse ein elektrisches Feld \vec{E} aufbaut, das der Lorentzkraft entgegengerichtet ist.

$$\vec{F}_E = e \vec{E} \quad (4.4)$$

Im Kräftegleichgewicht gilt:

$$\vec{F}_L + \vec{F}_E = 0 \quad (4.5)$$

Daraus folgt mit Gl. 4.3 und Gl. 4.4

$$\frac{1}{n} j \times B = e \vec{E} \quad (4.6)$$

Als Folge des elektrischen Feldes kann in y-Richtung die sogenannte Hallspannung U_H abgegriffen werden. Nach Abb. 4.1 ist diese gegeben durch

$$U_H = E b \quad (4.7)$$

Damit ergibt sich aus Gl. 4.6

$$\frac{1}{n} j B = \frac{e}{b} U_H \quad (4.8)$$

oder

$$U_H = \frac{1}{ne} b j B \quad (4.9)$$

Berücksichtigt man den Zusammenhang zwischen elektrischem Strom und Stromdichte über die Querschnittsfläche des in Abb. 4.1 dargestellten Probekörpers, erhält man

$$U_H = \frac{1}{ne} \frac{B}{d} I \quad (4.10)$$

Die Größe $\frac{1}{ne}$ bezeichnete man als Hall-Koeffizienten R_H . Er besitzt die Dimension $\left[\frac{m^3}{C}\right]$.

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (4.11)$$

Für den Fall eines homogenen isotropen länglichen Körper mit einer Dicke d , in der ein transversales homogenes Magnetfeld mit der magnetischen Flußdichte \vec{B} herrscht, stellt der Hallkoeffizienten R_H also die Proportionalität zwischen Hallspannung U_H , Stromstärke \vec{j} und dem angelegtem magnetischen Feld \vec{B} dar:

$$R_H = \frac{U_H d}{I B} \quad (4.12)$$

Die Länge l der Probe sollte etwa das Dreifache der Breite b betragen, damit man von einer gleichmäßigen Feldlinienverteilung innerhalb der Probe ausgehen und Randeffekte vernachlässigen kann [28].

Bei dieser einfachen Beschreibung der Ladungsträgerdichten aus Gl. 4.11 und Gl. 4.12 gelten aber einige Einschränkungen. Zumindest für ein Metall läßt sich aus dem Hallkoeffizienten für den Fall von starken magnetischen Feldern näherungsweise die Ladungsträgerkonzentration bestimmen, vorausgesetzt, daß die Fermi-Fläche geschlossen ist und sich die Elektronendichte n_{neg} von der Löcherdichte n_{pos} unterscheidet. Es gilt dann:

$$R_H = -\frac{1}{(n_{neg} - n_{pos}) \cdot e} \quad (4.13)$$

Ein starkes Feld bedeutet hier, daß das Elektron zunächst einige Umläufe auf der spiralförmigen Bahn um den Magnetfeldvektor gemacht hat, bevor es gestreut wird. Die Frequenz, mit der sich das Elektron auf der Kreisbahn bewegt, ist die Cyclotronfrequenz ω_c . Sie ist wie folgt mit der magnetischen Feldstärke \vec{B} und der Masse des Elektrons verknüpft [29].

$$\omega_c = \frac{e \cdot |\vec{B}|}{m_e} \quad (4.14)$$

Hier ist m_e die Masse und e die Ladung des Elektrons. Das Produkt aus der Relaxationszeit, also der Zeit, in der sich das Elektron zwischen zwei Stößen mit den Gitteratomen befindet, und der Cyclotronfrequenz muß größer als eins sein, damit die Hallspannung U_H eine einfache, lineare Funktion des magnetischen Feldes ist wie in Gl. 4.12. Bei einer für Metalle typischen Relaxationszeit von 10^{-15} s [30] ergibt sich eine magnetische Feldstärke in der Größenordnung von 10^{-3} Tesla, damit die oben erwähnte Bedingung erfüllt ist. Ist sie auch bei starken Feldern nicht erfüllt (zum Beispiel durch eine sehr kurze Relaxationszeit τ), dann hängt die Hallspannung in komplexer Weise von der Wechselwirkung zwischen Elektron und Gitter ab.

Eine ähnliche Beziehung wie in Gl. 4.13 erhält man auch bei Halbleitern. Hier müssen zwei weitere Größen betrachtet werden: die Hallmobilität μ_H und die Driftbeweglichkeit μ_D . In starken Magnetfeldern wird der Quotient r aus

beiden Größen identisch gleich eins und damit ist die Hallkonstante unabhängig vom Streumechanismus.

$$R_H = \frac{\mu_H}{\mu_D} \cdot \frac{1}{n \cdot e} = r \frac{1}{n \cdot e} \quad (4.15)$$

Als „starkes“ Feld bezeichnet man hier wie auch bei Metallen solche, für welche die Bedingung $\omega_c \tau > 1$ erfüllt ist. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist in verschiedenen Halbleitern zwar sehr unterschiedlich aber immer deutlich größer als in Metallen. Typischerweise hat hier ein „starkes“ Feld eine magnetische Feldstärke von mehr als 0,3 Tesla [31].

Ob mehrere „Sorten“ von Ladungsträgern vorliegen, läßt sich durch eine feldabhängige Messung der Hallspannung feststellen. Sollte sich keine Gerade ergeben, ist Gl. 4.15 nicht mehr gültig.

Mit Hilfe von Messungen der elektrischen Gleichstromleitfähigkeit σ lassen sich für den Fall eines Halbleiters unter anderem Rückschlüsse auf die Beweglichkeit μ ziehen.

$$\mu = \frac{\sigma}{e \cdot n} \quad (4.16)$$

Für ein Metall muß beachtet werden, daß die Beweglichkeit μ von der Relaxationszeit an der Fermikante abhängt, wodurch die Verhältnisse hier komplizierter sind.

Gl. 4.16 gilt nur für den Fall eines Ohmschen Leiters. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist zusammen mit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ein wichtiger Anhaltspunkt zur Charakterisierung der Ladungsträger in einem elektrisch leitenden System.

4.2 Prinzipielle Meßmethode

Wenn die Messung des Hallkoeffizienten R_H nach Abb. 4.1 mit Gleichstrom als Steuerstrom durchgeführt werden soll, so sind besondere Vorkehrungen nötig, weil sonst weitere Effekte auftreten können, die die Messung unmöglich machen. An erster Stelle ist hier der Ettinghausen-Effekt zu nennen, der im transversalen Magnetfeld für eine Temperaturdifferenz zwischen den Potentialelektroden verantwortlich ist. Die daraus resultierenden thermoelektrischen Kräfte sorgen für eine Verfälschung der gemessenen Hallspannung U_H . Hall- sowie Ettinghausen-Effekt sind sogenannte galvanomagnetische Effekte, die nur bei einem transversal zum elektrischen Strom anliegenden Magnetfeld auftreten. Weiterhin existieren für den Fall eines Wärmestroms senkrecht zum Magnetfeld zwei thermomagnetische Effekte, die ebenfalls die Messung stören können: Der 1. Ettinghausen-Nernst-Effekt erzeugt eine zusätzliche Potentialdifferenz, der 1. Righi-Leduc-Effekt eine Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden, die senkrecht zum Wärmestrom und senkrecht zum Magnetfeld befestigt sind. Der 1. Righi-Leduc-Effekt kann wieder zu unerwünschten thermoelektrischen

Spannungen zwischen den Elektroden führen [32]. Um diese Effekte zu reduzieren, wurde ein Verfahren mit niederfrequentem Wechselstrom und einem Login-Verstärker empfohlen [33], der allerdings von der elektronischen Seite her sehr aufwendig ist.

Zusätzlich zu diesen oben beschriebenen Effekten können noch weitere Störungen auftreten, die von Probe zu Probe unterschiedlich sind. So können prinzipiell durch eine ungleichmäßige Temperierung der Probe unterschiedliche Temperaturen an den Potentialsonden herrschen und damit wieder eine Thermospannung erzeugt werden. Wenn die beiden Elektroden selber aus unterschiedlichen Materialien bestehen und an dem Spannungsmessinstrument eine andere Temperatur herrscht als an der Probe (was bei einer temperierten Probe natürlich immer der Fall ist), dann läßt sich eine Thermospannung nicht vermeiden. Diese Spannungen können ohne weiteres um einige Größenordnungen größer sein als die zu messende Hallspannung, die, je nach R_H und Probendicke d , nur einige nV groß sein kann.

Auch die Befestigung der Elektroden an der Probenoberfläche spielt für die Störeffekte eine sehr wichtige Rolle. Beim Kontaktieren von Einkristallen von **2** mußte mit einem silbergefüllten Leitkleber gearbeitet werden, der, um eine chemische Reaktion zwischen dem Iod der Kristalle und dem Silber des Klebers zu vermeiden, auf den an den Kontaktstellen mit Gold bedampften Kristallgrund aufgebracht wurde. Gleichzeitig minimierte sich durch das vorhergehenden Aufdampfen das „Rauschen“ [34]. Mit „Rauschen“ ist hier und in den folgenden Kapiteln die zeitliche Schwankungsbreite der zwischen den Potentialsonden gemessenen Spannung (bei $I = 0$ und $B = 0$) gemeint, die mit Hilfe der Standardabweichung vom Mittelwert der Spannung quantitativ gut erfaßt werden kann. Sie liegt bei der erwähnten Vorgehensweise in der Regel bei etwa 200 nV, ohne vorhergehendes Aufdampfen von Gold bei etwa 1 μV . In diesem „Rauschen“ ist bereits das „weiße Rauschen“ des Kontaktwiderstandes erfaßt, das die theoretische unterste Grenze der Meßgenauigkeit festlegt. Für diese Grenze spielt die Größe des Widerstandes R zwischen den Potentialsonden eine entscheidende Rolle:

$$< U_{Schwankung} > = \sqrt{4k_B T R \Delta f} \quad (4.17)$$

T ist hierbei die absolute Temperatur, k_B die Boltzmannkonstante und Δf die Frequenzbandbreite [28]. Die theoretisch unterste Grenze läßt sich also durch Senken der Proben temperatur herabsetzen. Experimentell günstiger ist es aber, die Frequenzbandbreite künstlich zu verkleinern, indem über einen längeren Zeitraum Meßwerte erfaßt und die anschließend gemittelt werden. Dieser Vorgang kann mit Hilfe eines Computers automatisch geschehen. Damit lassen sich auch kurzzeitige kleine Temperaturschwankungen an der Probe herausmitteln. Sie werden in Form eines größeren Fehlers auf den Meßwert registriert.

Mit dem experimentellen Aufbau, wie er weiter unten beschrieben ist, lag die Standardabweichung vom Mittelwert der Spannung, in der sämtliche Stö-

rungen und das gesamte Rauschen enthalten ist, bei Raumtemperatur für einen $100\ \Omega$ Kohlewiderstand bei $2 \cdot 10^{-8} V$ (5000 Meßwerte in 5 Minuten Meßzeit). Der Widerstandswert von $100\ \Omega$ ist ein typischer Wert für den Widerstand zwischen den beiden Potentialsonden an Einkristallen von **2** die mit Silberleitkleber auf goldbedampften Kristalloberflächen angebracht wurden.

Zu den schon aufgeführten Störungen kommen noch weitere Fehlerquellen hinzu, die bei sehr genauen Messungen nicht vernachlässigt werden dürfen. Sich zeitlich ändernde elektromagnetische Felder zum Beispiel induzieren Spannungen in die Probenzuleitungen. Ebenso können bereits geringe Bewegungen der Leitungen in einem magnetischen Feld ebenso wie das Knicken der Leitungsisolation zu meßbaren Störspannungen führen. Durch Verflechten mehrerer Meßleitungen läßt sich zum einen die mechanische Stabilität erhöhen und zum anderen ist bei einem sich zeitlich ändernden Magnetfeld die induzierte Spannung proportional zur Fläche, die von der Leiterschleife eingeschlossen wird; diese Fläche ist bei verflochtenen Leitungen praktisch null.

Zusätzlich muß sichergestellt werden, daß im Kristall keine elektrochemischen Prozesse stattfinden, wenn der Meßstrom hindurchfließt. Eine langsame Gradienteneinstellung oder eine deutliche Polarisierung an den Elektroden ist ebenfalls problematisch. Es muß experimentell überprüft werden, ob einer dieser Effekte vorliegt.

4.3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau zur Messung der Hallkonstanten mußte im wesentlichen folgende Anforderungen erfüllen: Die Probe muß sich im homogenen Magnetfeld befinden, sie muß exakt und konstant temperiert werden können, es darf sich wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Proben keine Luft in der Apparatur befinden, und schließlich müssen elektromagnetische Einstreuungen auf ein Minimum reduziert werden. Im vorliegenden Fall wurde die Probe mit einem Strom temperierten und gereinigten Helium- oder Stickstoffgases auf die Zieltemperatur gebracht. Das Gas wurde zum Erreichen von tiefen Temperaturen in einem Wärmetauscher mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt und mit einer Heizwendel, die an ein HP 6274 B Gleichstromnetzteil von Hewlett-Packard angeschlossen war, wieder aufgeheizt. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Eurotherm 2408 Regler und die Temperatur an der Probe wurde mit Hilfe eines Platin100-Widerstandes gemessen, das sich in direkter Nachbarschaft zur Probe befand. Der Regler war über die serielle Schnittstelle RS232 mit einem Computer verbunden. Für die Datenübertragung wurde das eingebaute MODBUS-Protokoll verwendet. Auf der Softwareseite wurde Windows 95 (Microsoft, Redmond, Washington, U.S.A.) und LabView (National Instrument, Austin, Texas, U.S.A.) verwendet.

Der Widerstand der Heizwendel wurde mit etwa $12,4\ \Omega$ so gewählt, daß es durch die Regelschwingungen zu keiner großen Änderung der an die Wendel

angelegten Spannung kommt. Die Spannungsänderungen während des Meßbetriebes zur Konstanthaltung der Temperatur lagen allgemein unter 2 Volt, so daß Auswirkungen der sich verändernden Spannung auf die empfindlichen Spannungsmessungen an der Probe, die zudem noch 60 cm von der Heizwendel entfernt war, nicht zu befürchten waren. Da die Heizwendel bifilliar gewickelt wurde, hoben sich die durch den recht hohen elektrischen Strom (~ 3 Ampère) erzeugten Magnetfelder vollständig auf.

Um elektromagnetische Einstreuungen zu verhindern, wurde der Meßkopf **7** in Abb. 4.2 mit Nickelleitlack lackiert und geerdet.

In Abb. 4.2 wird die Meßapparatur in der Übersicht gezeigt. Hier einige Erläuterungen zu den verwendeten Symbolen:

- 1a-c** Vorratsflasche (Helium oder Stickstoff) mit zweistufigem Flaschenventil und Manometer.
- 2** Dieses Ventil der Firma Riegler, Bad Urach, sorgt für einen konstanten Hinterdruck. Er ist in der Regel auf $p = 0.50$ bar eingestellt. Ohne einen konstanten Hinterdruck (hinter der Vorratsflasche **1** und dem Gasvorratstank **12** und damit vor dem Gasstromregelventil **3**) läßt sich kein gleichbleibender Gasstrom erzielen und damit keine ausreichend konstante Temperatur an der Probe erzeugen.
- 3** Das Gasstromregelventil wird von einem Elektromotor angetrieben und wird mit Hilfe des Computers auf eine von 4096 Positionen gefahren. Dadurch läßt sich die Geschwindigkeit des Gases (bei konstanten Hinterdruck) sehr exakt und reproduzierbar einstellen.
- 4** Das verwendete Gas (Helium oder Stickstoff) wird von Sauerstoff gereinigt. Das geschieht in diesem Gasreinigungsturm mit dem reduzierten Katalysator R3-11 G von BASF, Ludwigshafen.
- 5** Der Stickstoff- beziehungsweise Helium-Gasstrom wird vor dem Eintritt in den Wärmetauscher in einem Trockenturm mit Blaugel (Silica-Gel) getrocknet, weil bei zu hohem Feuchtigkeitsgehalt die Vereisung des Wärmetauschers von innen droht.
- 6** Dieses Dewargefäß dient als Wärmetauscher und ist mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Pegelsensoren (Germaniumdioden) zeigen den Füllstand in dem Dewar an. Wird eine bestimmte Füllstandsmarke unterschritten, dann wird computergesteuert das Ventil zum Vorratsgefäß (ohne Abbildung) geöffnet und flüssiger Stickstoff in den Dewar gedrückt.
- 7** Probenmesskopf. Er ist genauer in Abb. 4.3 und im dazugehörigen Text erläutert. Die Drehung des Probenkopfes im Magnetfeld wird mit Hilfe eines Elektromotors realisiert, der über ein Getriebe fest mit dem Probenkopf und mit einem Potentiometer verbunden ist. Damit ist jede absolute Stellung mit einem absoluten Widerstandswert des Potentiometers gekoppelt,

der digital erfasst werden kann. Mit einem Computer lassen sich so 4096 Stellungen (für eine Drehung um etwas mehr als 360°) voll reproduzierbar anfahren, das entspricht einer theoretischen Auflösung von etwa $0,1^\circ$.

- 8 Eine Gummiblaste wird durch den geringen Druck des einströmenden Gases gefüllt. Bei einem bestimmten Füllstand, der bei etwa einem Liter liegt, wird über einen Mikroschalter und ein Relais das Ventil **9** geöffnet.
- 9 Siehe Erklärung bei **8**. Bei geöffnetem Ventil kann das Gas von den Membranpumpen **11** aus dem Ballon in das Vorratsgefäß gepumpt werden.
- 10 Dieser Wärmetauscher ist mit Wasser gefüllt und erwärmt das Gas wieder auf etwa Raumtemperatur. In der Praxis hat sich die Gastemperatur hier aber schon der Raumtemperatur angeglichen.
- 11 Zwei parallel geschaltete Membranpumpen mit einem Gasdurchsatz von zusammen etwa $3,6 \frac{m^3}{h}$.
- 12a,b Gasvorratstank, Fassungsvermögen etwa 20 Liter, mit Manometer. Der Druck in diesem Vorratstank beträgt etwa $p = 0,7$ bar, liegt also über dem Druck von $0,5$ bar, der zwischen dem Gasstromregelventil und dem Ventil **6** herrscht.
- 13 Spule des Elektromagneten, Typ B-E 25 der Firma Bruker, Karlsruhe. Maximaler Strom je Spule: 50 Ampère, maximale magnetische Flußdichte mit den benutzten Polschuhen $1,5$ Tesla. Das dazugehörige Netzteil ist ein Bruker MN-200/50, die Regeleinheit war der Hallstabilisator B-H 11 (ebenfalls Bruker).
- 14 Ein Elektromotor orientiert den Probenmesskopf relativ zum magnetischen Feld.

Um auch ein unbeaufsichtigtes Betreiben der Anlage zu gewährleisten, wurden die unten aufgezählten Funktionen über eine „RTX-O2D single 8255“-ISA-Bus-Einsteckkarte per Computer gesteuert.

- Die Nachfüllung von flüssigem Stickstoff in den Wärmetauscher **6** erfolgte automatisch mit Hilfe eines vom Computer angesprochenen Magnetventil aus einem 50 Liter Vorratstank – der mit Druckluft oder über eine eingebaute Heizung unter einen Überdruck von etwa $0,5$ bar gesetzt wurde – sobald die untere Füllstandshöhe im Wärmetauscher **6** unterschritten wurde.
- Die Füllstandshöhe im Vorratstank wurde mit Germaniumdioden überwacht. Der Status wurde unter anderem per Computer registriert. Im Falle einer Unterschreitung des Minimums wurde visuell gewarnt.

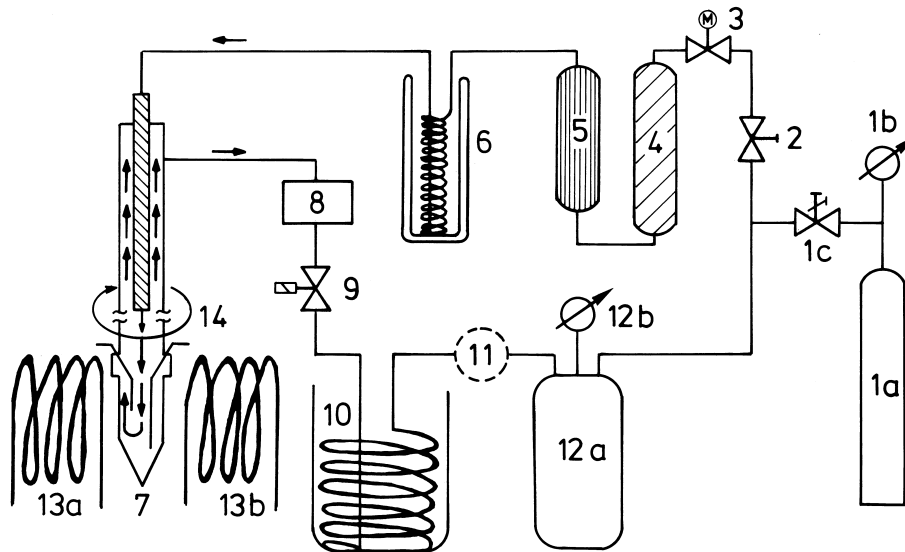


Abbildung 4.2: Das Blockdiagramm der verwendeten Meßapparatur. Erklärung siehe Text.

- Die Strömungsgeschwindigkeit des Temperiergases wurde mit einer Wasserzähluhr, die zwischen **5** und **6** in den Gaskreislauf eingebaut war, gemessen. Dazu wurde an der Uhr eine Lichtschranke eingebaut, die die Umdrehungen der Wasseruhr mit Hilfe eines Timer-Bausteines maß und damit einen Wert für die Flußgeschwindigkeit darstellte. Bei einem Stillstand des Gasstromes mußte die Heizung per Computer abgestellt werden (das heißt, der Temperaturregler mußte auf einen Wert niedriger als Raumtemperatur gestellt werden), weil bei einer Zieltemperatur über Raumtemperatur ohne Gasstrom die Wärme an der Heizung nicht abgeführt worden wäre.
- Zusätzlich war für den Betrieb eines Konstantstromgebers ohne entsprechende direkte Schnittstelle zum Computer eine Stromein- und ausschaltung und eine Umschaltung der Stromrichtung vorhanden, die dann per Computer automatisch eingestellt werden konnten.
- Das Gasstromregelventil und das Einkreisgoniometer wurden wie oben erwähnt per Computer gesteuert.
- Sämtliche Funktionen des Eurotherm-Temperaturregler wurden per Computer angesprochen.

Das Spannungsmeßinstrument, das die Spannung in Abb. (4.1) senkrecht zu I und \vec{B} abgriff, war ein Keithley Nanovoltmeter Modell 182 (Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, U.S.A.), das über eine IEEE 488.2 Schnittstelle mit einer General Purpose Interface Board (GPIB-Karte) der Firma National Instrument, Austin, Texas, USA, durch den Computer angesprochen wurde. Das Gerät war bereits werkseitig kalibriert. Der Konstantstromgeber war ein Digi-

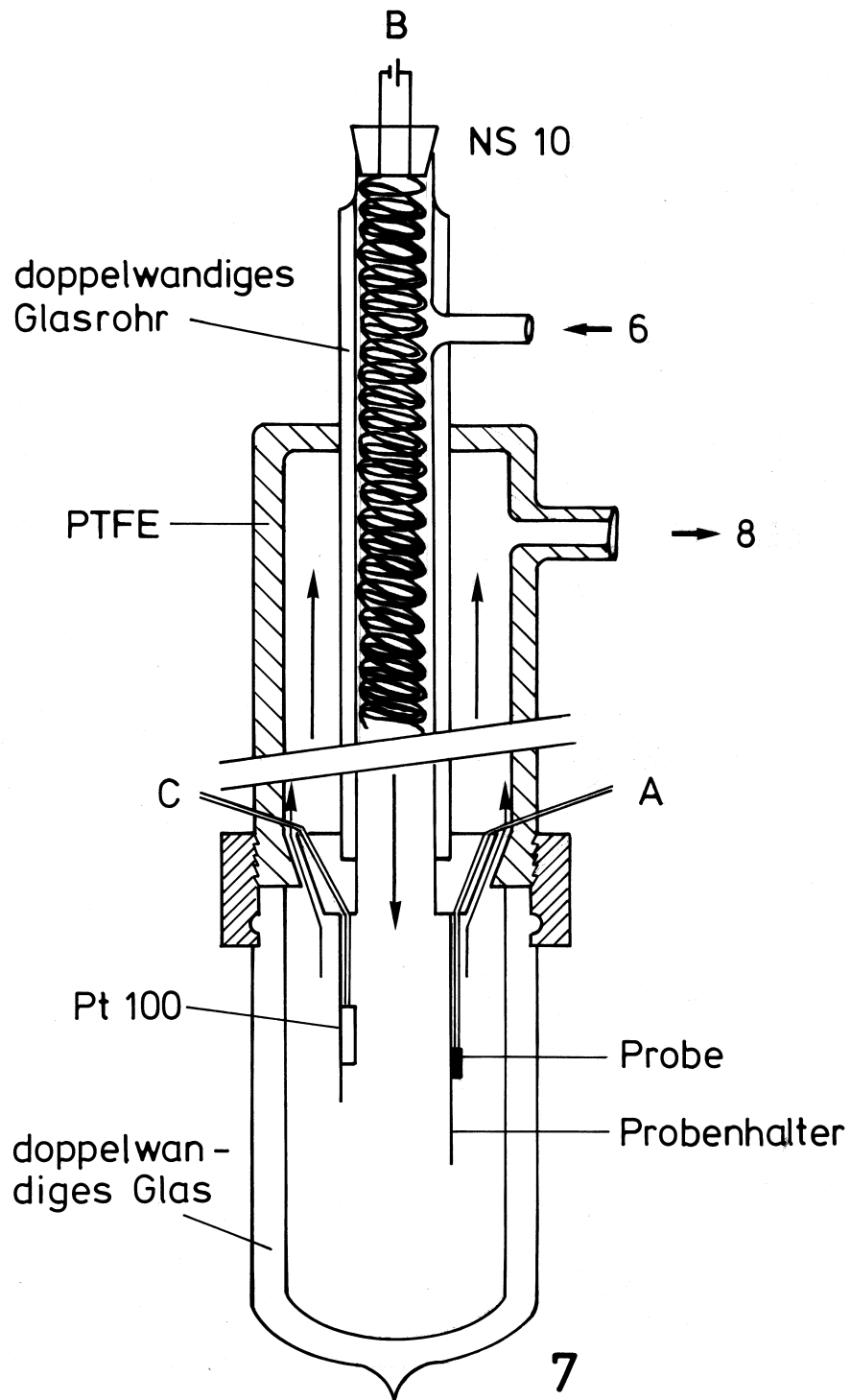


Abbildung 4.3: Der gesamte Grundkörper des Meßkopfes ist aus mit Nickel-leitlack beschichtetem Teflon hergestellt worden, weil dieses Material bei einer weitgehenden Temperaturbeständigkeit eine nur geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Der untere Aufsatz besteht aus einem doppelwandigen Glasbecher-chen, das an der Oberseite plangeschliffen wurde. Über Ausgang A werden sechs geschirmte und verflochtene Leitungen zur Messung der Spannung beziehungsweise zur Versorgung mit dem Steuerstrom herausgeführt. An B liegt die Spannung für die Heizung an und C ist der Ausgang für die drei ebenfalls verflochtenen Leitungen des Pt100-Widerstandthermometers.

stant 6706, eine Hochpräzisions- Kalibrierquelle der Firma Burster, Gernsbach, Deutschland, die ebenfalls über die IEEE 488.2-Schnittstelle mit dem Computer verbunden war. Die Steuerung der Geräte wurde mit derselben Software durchgeführt wie die Temperaturregelung.

Die zeitliche Stabilität des Magnetfeldes, die magnetische Flußdichte und deren Homogenität über den relevanten Bereich an den Polschuhen wurde mit Hilfe der Kernresonanzfrequenz einer wasserstoffhaltigen Sonde vermessen. Das Gerät hierfür stammte von der Firma Bruker, Karlsruhe. Dabei stellte sich heraus, daß die Abweichung des eingestellten zum wahren Wert nicht größer als 0,4 % betrug. Eine Inhomogenität über praktisch den gesamten Bereich der Polschuhe (ausgenommen die direkten Randzonen) nicht nachweisbar, sie lag unter 0,01 Gauss. Der Langzeitdrift betrug 0,5 Gauss pro Stunde und war damit für die Messungen bedeutungslos.

Die Temperaturstabilität betrug mit diesem Aufbau, je nach Zieltemperatur, im Bereich zwischen etwa 300 K und 250 K 0,05 K, bei niedrigeren Temperaturen 0,5 K. Die absolute Genauigkeit der erreichten Temperaturen war durch die Genauigkeit des Pt100- Thermowiderstandes begrenzt und lag bei 1%.

4.4 Messungen an Referenzsubstanzen

4.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Zur Überprüfung und Kalibrierung des beschriebenen Meßaufbaus wurde der Halleffekt verschiedener, gut geeigneter Metalle bestimmt. Zum einen ist ihr Hallkoeffizient sehr klein (die Elektronenkonzentration ist hoch), so daß sich durch Dickevariation der Proben gut die experimentell erreichbaren Grenzen erfassen lassen. Zum anderen spielen Verunreinigungen keine so große Rolle wie im Falle von Halbleitern: Bei letzteren kann schon eine geringe, ungewollte Dotierung (zum Beispiel ein anderer Reinheitsgrad) vollkommen andere Ergebnisse bringen als in der Literatur beschrieben. Dagegen liegen für gängige reine Metalle schon seit langem vielfältige Messungen der Hallkonstanten bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen magnetischen Feldstärken von unterschiedlichen Autoren vor. Eine Zusammenfassung findet sich in [32], eine Auswahl der Autoren wird in den weiteren Abschnitten dieses Kapitels weiter unten vorgestellt. Metalle der Kupfergruppe eignen sich hier besonders, denn sie sind leicht verfügbar, wasser- und sauerstoffunempfindlich und daher gut zu handhaben.

Die Messungen der Proben erfolgte nach folgendem Schema: Mit Hilfe des Einkreisgoniometers wurde die mit einem Stickstoffgasstrom temperierte Probe so im Magnetfeld orientiert, daß die Feldlinien des \vec{B} -Feldes und der Strom I etwa parallel zueinander standen. In dieser Anordnung muß die Hallspannung nach Gl. 4.18 praktisch Null sein. In unveränderter Geometrie wurden in 500 direkt aufeinander folgenden Messungen die trotzdem senkrecht auf \vec{B} und I entstandene Spannung U_{ein} , die im wesentlichen durch „Ohmsche Restspan-

nung“ hervorgerufen wurde, abgegriffen und der Mittelwert der Messungen und die Standardabweichung vom Mittelwert ermittelt. Danach wurde der Strom ausgeschaltet und wiederum in 500 Messungen die Spannung U_{aus} sowie dessen Mittelwert und Standardabweichung ermittelt. Die Differenz der beiden Mittelwerte ergibt $U_{Ges} = U_{ein} - U_{aus}$. U_{Ges} setzt sich für die Orientierung I parallel zu \vec{B} wieder aus zwei Anteilen zusammen: $U_{Ges} = U_H + U_{Ohm}$. Hierbei sollte bei einer genau parallelen Anordnung $U_H = 0$ sein; U_{Ohm} ist der Widerstand, der sich aus einer nicht perfekten gegenüberliegenden Anordnung der beiden Hallspannungselektroden ergibt: Sind die beiden Elektroden etwas entlang des \vec{E} -Feldes versetzt, dann ergibt sich, wie in einer Vierpunktanordnung zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes, bei Stromfluß immer eine Potentialdifferenz, die bei Ohmschen Widerständen proportional zur Stromstärke und zum Widerstand sein muß. Um diesen „Ohmschen Restwiderstand“ ermitteln zu können, wurde die Probe so gedreht, daß der Stromdichtevektor \vec{j} und \vec{B} jetzt einen Winkel $\alpha > 0$ einschließen. Der Meßzyklus wurde wiederholt und dann ein neuer Winkel zum Feld eingestellt. Nach Gl. 4.18 ist $|\vec{F}_L|$ (also praktisch U_H) eine Funktion des eingestellten Winkels zwischen \vec{j} und \vec{B} , während sich U_{Ohm} im Fall von Metallen nur minimal ändert, nämlich um die Differenz zwischen longitudinalem und transversalem Magnetowiderstand. Die Funktion $U_{Ohm}(\alpha)$ hat, anders als $U_H(\alpha)$, die Maxima bei $\alpha = 0, \pi, 2\pi$ (longitudinaler Magnetowiderstand) und bei $\alpha = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$ (transversaler Magnetowiderstand). Die Funktion $U_{Ohm}(\alpha)$ ist in keiner der Proben sichtbar, weil die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes bei Metallen viel kleiner ist (in der Größenordnung von wenigen nV) als der Halleffekt. Im Antimon ist zwar die Magnetowiderstandsänderung mit der Einstellung zum Magnetfeld groß, aber auch hier überwiegt der wesentlich größere Halleffekt. Damit gilt Gl. 4.18 uneingeschränkt für die untersuchten Materialien.

$$|\vec{F}_L| \propto \vec{j} \times \vec{B} = |\vec{j}| \cdot |\vec{B}| \cdot \sin \alpha \quad (4.18)$$

U_{Ges} läßt sich mit einer Sinusfunktion als Funktion des Winkels α fitten. Mit Hilfe der Least-Square-Fit Methode wurde also folgende Funktion angepasst:

$$(U_{Ges})(\alpha) = U_{Ohm} + U_H \cdot \sin(k \cdot \alpha - V) \quad (4.19)$$

Mit Hilfe von Gl. 4.19 können neben der Hallspannung U_H und U_{Ohm} auch k und V direkt ermittelt werden. k ist der Faktor für die Umrechnung der willkürlichen Einheiten des Goniometer (von 0 bis 4096) im Radianten und sollte bei jeder Messung denselben Wert ergeben. V ist ein Parameter der tatsächlichen Verschiebung des gemessenen Goniometernullpunktes gegen den wahren Goniometernullpunkt in Bezug auf \vec{B} wiedergibt. Dieser Wert sollte nahe bei Null liegen. Die Abweichung ist, wie sich aus den Messungen ergab, tatsächlich sehr gering. Die Werte der einzelnen Fitparametern sind bei den jeweiligen Referenzmessungen angegeben.

Nach diesem Schema wurden Messungen an Gold und Silber in dünnen Schichten durchgeführt, an Aluminium und Antimon in dickeren Schichten. Die dünnen Schichten ($d < 1000 \text{ nm}$) waren nach Gl. 4.12 nötig, um überhaupt einen gut meßbaren Effekt zu erhalten. In Schichten dicker als $10 \mu\text{m}$ ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei den hier verwendeten Stromstärken (etwa 100 mA) zu schlecht, als daß die Hallspannungen noch sicher bestimmt werden könnten. Eine Ausnahme macht hier Aluminium, das auch noch in einer Dicke von $10 \mu\text{m}$ meßbare und zuverlässige Ergebnisse liefert, obwohl der Hallkoeffizient kleiner ist als bei Gold und Silber.

Antimon ist zwar durch seinen hohen Hallkoeffizienten von $+2,19 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$ [32] im Prinzip gut für Referenzmessungen geeignet, aber neben der Reinheit spielt auch die Vorbehandlung des Halbmetalles eine wichtige Rolle für die Größe des Effektes, so daß man die Ergebnisse an verschiedenen Proben nur bedingt reproduzieren kann.

Die dünnen Schichten wurden durch Aufdampfen der Metalle auf Glasträger beziehungsweise eloxiertes Aluminiumblech in einer Hochvakuumaufdampfapparatur hergestellt. Sie wurden daraufhin nach dem in Abb. 4.1 dargestellten Schema mit Hilfe von Silberleitkleber der Firma Epoxy Produkte, Fürth / Odenwald und dünnen Kupfer- oder Golddrähten kontaktiert. Die Drähte wurden mit einer Steckerleiste verlötet, die mit einem Zweikomponentenharz auf dem Träger verklebt war. Auf gleiche Weise wurden auch die Proben Antimon, bei denen es sich um Plättchen von etwa 15 mm Kantenlänge mit einer Dicke von gut 1 mm handelte, und Aluminiumfolie mit einer angegebenen Dicke von $10 \mu\text{m}$ kontaktiert.

Die Steckerleiste wurde in die Buchsenleiste im Meßkopf (siehe Abb. 4.3) gesteckt und der ganze Glasträger mit Hilfe des Stickstoffgasstromes wie gewünscht temperiert. Mit Hilfe des Einkreisgoniometers wurden, wie weiter oben beschrieben, verschiedene Winkel zum Magnetfeld angefahren und die Spannungen gemessen.

Im Falle der aufgedampften dünnen Schichten konnte die Schichtdicke nicht direkt bestimmt werden, sie mußte aus dem Widerstand ρ_0 der Schicht mit Hilfe des Verfahrens nach van der Pauw, auf das weiter unten eingegangen wird (Gl. 4.20), bestimmt werden. Eine direkte Messung mit Hilfe eines Kraftfeldmikroskopes scheiterte wegen zu ungleichmäßiger Schichtdicke an den Randzonen der Aufdampffläche.

Weil sich die Anordnung nach Abb. 4.1 nicht direkt für eine Messung des elektrischen Widerstandes eignet, wurde auf ein Verfahren nach van der Pauw zurückgegriffen, das eigentlich zur Messung unregelmäßig geformter Scheiben entwickelt wurde. Es beruht auf einer zyklischen Vertauschung der (willkürlich an der Probe angebrachten) Strom- und Spannungselektroden. Zwischen zwei nebeneinanderliegenden Elektroden (A und B) wird der Spannungsabfall bestimmt, während zwischen den beiden anderen (C und D) ein Strom fließt. Der daraus berechnete Widerstand wird ρ_{AB} genannt. Dann wird zwischen B

und C der Spannungsabfall bei konstantem Strom zwischen D und A gemessen (ρ_{BC}). Die Schichtdicke d ergibt sich mit Hilfe des spezifischen Widerstandes $R_{spez.}$ zu

$$d = \frac{\ln 2 \cdot R_{spez.}}{\pi} \cdot \frac{2}{(\rho_{AB} + \rho_{BC})} \cdot f \frac{\rho_{AB}}{\rho_{BC}} \quad (4.20)$$

wobei $f \frac{\rho_{AB}}{\rho_{BC}}$ in Gl. 4.20 eine Korrekturfunktion nach van der Pauw ist. Deren Werte lassen sich für die jeweiligen Verhältnisse aus der Funktion ablesen (siehe zum Beispiel [28]).

Bei der Widerstandsbestimmung muß berücksichtigt werden, daß bei dünnen Schichten, deren Dicke d wie bei einigen der hier untersuchten Proben in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge l der Leitungselektronen liegt, die Verhältnisse schwieriger sind als in „großen“ Körpern, und sich der Widerstand nicht mehr einfach nach Gleichungen wie Gl. 4.20 ermitteln läßt. Erst bei einem $\frac{d}{l} > 2$ [35] kann der Schichtdickeneffekt vernachlässigt werden. Der bei dünnen Proben durch die Bestimmung des elektrischen Widerstandes unvermeidbare Fehler in der Probendicke d setzt sich nach Gl. 4.12 natürlich in der Bestimmung des Hallkoeffizienten fort.

Da in diesem Versuchsaufbau durch diese Referenzmessungen aber nicht die Konstantstromquelle beziehungsweise die Magnetfeldstärke kalibriert werden sollten (deren Zuverlässigkeit bereits durch andere Verfahren unter Beweis gestellt wurde, siehe Kap. 4.3), sondern die generelle Funktion überprüft und auch die exakte senkrechte beziehungsweise parallele Position für \vec{j} zum Magnetfeld durch die maximale beziehungsweise minimale Hallspannung verifiziert werden sollte, ist die absolute Größe des Hallkoeffizienten zweitrangig. Für den Fall von dicken Proben (hier Aluminiumfolie und Antimonscheiben) kann dagegen auch quantitativ eine Aussage getroffen werden.

Die in allen folgenden Abbildungen für die einzelnen Meßwerte eingezeichneten Fehlerbalken (zum Beispiel in Abb. 4.4) ergaben sich aus Gl. 4.21.

$$\Delta U_H = \sqrt{\Delta U_{ein}^2 + \Delta U_{aus}^2} \quad (4.21)$$

wobei ΔU_{ein} die Standardabweichung der gemessenen Spannungen bei Stromfluß und ΔU_{aus} die entsprechende Standardabweichung ohne Strom darstellt.

4.4.2 Silber

Wie schon in Kap. 4.4.1 erwähnt, ist die quantitativ fehlerfreie Erfassung des spezifischen Widerstandes (und damit die Schichtdicke) an Proben, deren Dicke in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen liegen, nicht unproblematisch. Im grunde genommen müßten die Hallkoeffizienten R_H bei zunehmender Probendicke d bestimmt werden, bis R_H keine Funktion von d mehr ist. Diese Untersuchungen sind allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Ziel der Messungen an dünnen Silberschichten ist deshalb nicht, den bereits vielfach gemessenen Hallkoeffizienten (Übersicht zum Beispiel in [36]) erneut zu bestimmen, denn die Kalibrierung des verwendeten Konstantstromgebers, des Spannungsmeißinstrumentes und des Magnetfeldes wurden auf andere Weise zuverlässig durchgeführt (siehe auch Kap. 4.3). Vielmehr soll hier die Grenze des erfaßbaren Halleffektes, die Zuverlässigkeit des Meßablaufes, indirekt auch die Temperaturstabilität und die Reproduzierbarkeit der angefahrenen Winkel des Goniometers getestet werden. Das für die Messungen verwendete Silber ist Feinsilber (99,99%) und stammt von der Firma Goodfellow, Cambridge GB.

Trotz der Unsicherheiten bezüglich der Probendickenbestimmung stimmen für die Messungen an Silber die gemessenen und die Literaturwerte der Hallkoeffizienten gut überein. In Tab. 4.4.2 sind die Ergebnisse und Fitparameter für die durchgeführten Messungen aufgeführt. Zudem ist in Abb. 4.4 eine typische Messung aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der Anpassung von Gl. 4.19.

Alle Proben wurden durch Aufdampfen von Silber auf Glasträger im Hochvakuum hergestellt. Probe #3 wurde nach der ersten Messung 4 Stunden lang gesintert und dann nochmals gemessen. Es zeigte sich keine Veränderung des Hallkoeffizienten, nur Parameter V wurde deutlich größer, was auf ein einseitiges Abheben der Silberschicht durch den Sinterprozeß hindeutet. Ansonsten sind die Ergebnisse der Fitparameter in sich konsistent.

4.4.3 Aluminium

Um die Grenze des meßbaren Hallkoeffizienten zu erfassen, wurde ein Stück Aluminiumfolie mit einer Dicke von $10\mu m$ vermessen. Es handelte sich um eine Folie mit einem Reinheitsgrad von etwa 98%. Das Ergebnis ist in Abb. 4.5 dargestellt.

Mit Hilfe dieser Messung läßt sich die untere Grenze der noch meßbaren Hallspannung festlegen: Sie liegt bei etwa 300 nV . In Tab. 4.4.3 ist das Ergebnis aufgeführt, $U_{Ges}(\alpha)$ ist in Abb. 4.5 dargestellt.

Die Dicke der Folie wurde mit einer Mikrometerschraube zu $11,27\mu m$ bestimmt. Auswiegen einer bekannten Fläche der Folie ergab unter Einbeziehung der spezifischen Dichte eine Dicke von $10,69\mu m$.

4.4.4 Antimon

Antimon sollte einen sehr großen Halleffekt zeigen. Der Hallkoeffizient ist bequem meßbar und stimmt mit der Literatur überein. Als Probe wurde reines Antimon verwendet, das in Bruchstücken vorlag. Ein flaches Blättchen wurde ausgesucht, dessen Dicke mit einer Mikrometerschraube bestimmt wurde. Weil die Oberflächen nicht vollständig plan und parallel zueinander waren, läßt sich hier die Funktion $U_{Ges}(\alpha)$ nicht so gut anpassen wie in den anderen schon besprochenen Experimenten (siehe Abb. 4.6).

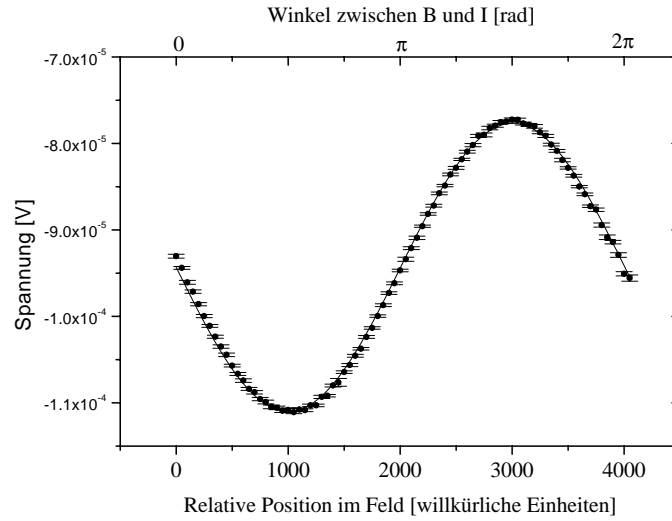


Abbildung 4.4: $U_{Ges}(\alpha)$ einer dünnen Silberschicht von Probe #1 (siehe Tab. 4.4.2) bei 213 K als Funktion der Orientierung im Magnetfeld.

Tabelle 4.4.2: Ergebnisse der Hallmessungen an dünnen Silberschichten

#	T [K]	I [mA]	B [T]	d [10^{-7} m]	U_{Ohm}^a [10^{-3} V]	k^a [$\frac{rad}{w.E.}$]	V^a [rad]	U_H^a [10^{-5} V]	R_H [$10^{-11} \frac{m^3}{C}$]
1	273	200	1,00	10,0	-0,111	0,00160	0,074	-1,68	- 8,15
1	213	200	1,00	10,0	-0,098	0,00168	0,087	-1,94	- 9,42
2	245	200	1,40	3,06	0,027	0,00159	-0,024	6,42	-8,40
2	228	200	1,40	3,06	0,030	0,00160	-0,008	6,40	-8,30
3	291	200	1,20	18,2	-0,141	0,00159	0,028	-1,411	- 9,93
3 ^b	291	200	1,20	18,2	-0,140	0,00159	3,179	-1,408	-9,91
Lit. ^c	291		1,05						-9,44

^asiehe Gl. 4.19

^bNach 4 stündigem Sintern bei 180 C

^c[37].

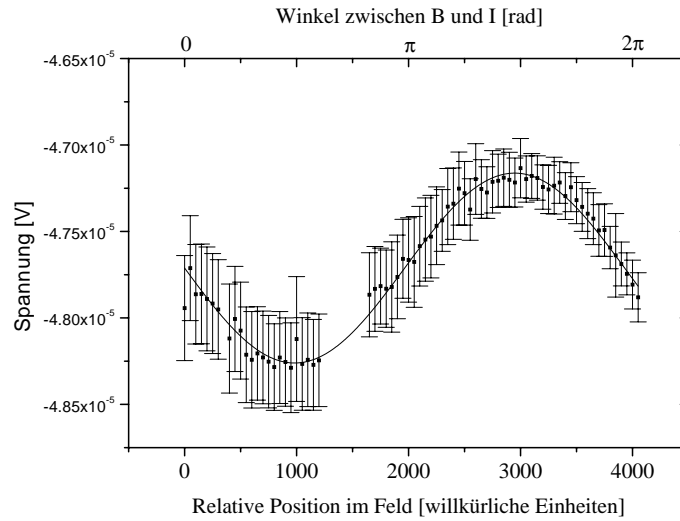


Abbildung 4.5: $U_{Ges}(\alpha)$ einer Aluminiumfolie (siehe Tab. 4.4.3 für die Fitparameter) bei 291 K als Funktion der Orientierung im Magnetfeld.

Tabelle 4.4.3: Ergebnisse der Hallmessungen an Aluminiumfolie

#	T [K]	I [mA]	B [T]	d [$10^{-6}m$]	U_{Ohm}^a [$10^{-5}V$]	k^a [$\frac{rad}{w.E.}$]	V^a [rad]	U_H^a [$10^{-7}V$]	R_H [$10^{-11} \frac{m^3}{C}$]
1	291	200	1,00	10,7	-4,786	0,00159	0,281	-5,48	- 2,93
Lit. ^b	291		1,05						-3,43

^asiehe Gl. 4.19

^b[37].

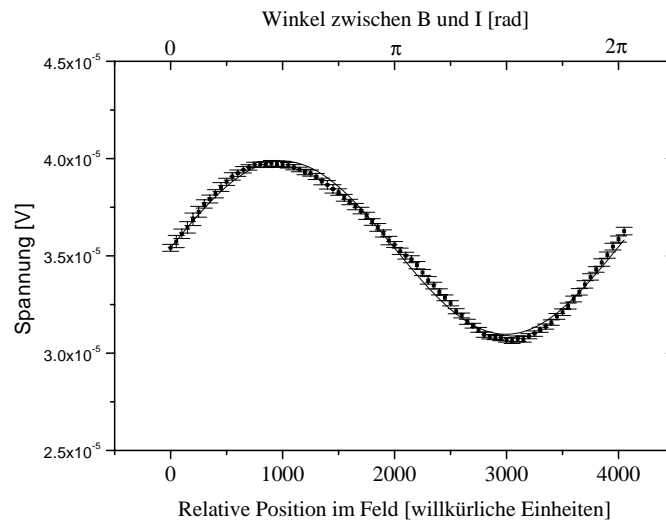


Abbildung 4.6: $U_{Ges}(\alpha)$ eines Antimonblättchens (siehe Tab. 4.4.4 für die Fitparameter) bei 291 K als Funktion der Orientierung im Magnetfeld.

Tabelle 4.4.4: Ergebnisse der Hallmessungen an Antimonblättchen

#	T [K]	I [mA]	B [T]	d [10 ⁻³ m]	U_{Ohm}^a [10 ⁻⁵ V]	k^a [$\frac{rad}{w.E.}$]	V^a [rad]	U_H^a [10 ⁻⁶ V]	R_H [10 ⁻⁸ $\frac{m^3}{C}$]
1	291	200	1,00	1,16	3,54	0,001566	- 0,019	4,448	2,57
Lit. ^b	291		1,05						2,19

^asiehe Gl. 4.19^b[38].

4.5 Einkristall-Halleffektmessungen

4.5.1 Probenpräparation

Aufgrund der Zerbrechlichkeit, Luftempfindlichkeit und geringen Größe von Einkristallen von **2** ist die elektrische Kontaktierung ungleich schwieriger als in den bisher in Kap. 4.4 vorgestellten Fällen. Einkristalle der Substanz haben in der Regel die Gestalt flacher Nadeln mit einer Länge von etwa 2 mm, einer Breite von 1 mm und einer Dicke von 0,1 mm. Bei zu starkem Druck zerfasern die Kristalle. Durch die Morphologie wird auch die mögliche Anordnung der Elektroden begrenzt. Der Strom fließt parallel zur längsten Achse (die a-Achse) und die Hall-Spannung wird parallel zur b-Achse gemessen (also parallel zur zweitlängsten optischen Achse). Die Zuordnung der optischen zu den kristallografischen Achsen erfolgte mit Hilfe einer Weissenbergaufnahme, wie sie näher in Kap. 7.2 beschrieben ist.

Um der Luftempfindlichkeit der Probe, die in [11] dokumentiert ist, Rechnung zu tragen, konnte die Kontaktierung nur in einem Handschuhkasten in einer Atmosphäre aus gereinigtem Stickstoff vorgenommen werden. Der Sauerstoffgehalt in dem Kasten lag typischerweise bei 20 ppm oder darunter. Vor der eigentlichen Kontaktierung mußte Gold aufgedampft werden, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Für das Herstellen einer Probe mußten folgende Arbeitsschritte vorgenommen werden:

1. Das Aussuchen eines Einkristalls geschah mit Hilfe eines Polarisationsmikroskopes im Handschuhkasten. Der Kristall durfte keine Brüche aufweisen, sollte aber regelmäßig gewachsen sein. Die Mindestbreite lag bei etwa 1 mm, die Mindestlänge bei 2 mm. Der Kristall sollte bei einer Drehung im polarisierten Licht alle 90° eine vollständige Auslöschung zeigen.
2. Die Stellen des Kristalls, die später nicht mit Gold bedampft werden sollten, wurden mit Klebefilm abgedeckt. Gleichzeitig wurde der Kristall auf einer kleinen Glasplatte mit dem Klebefilm befestigt. Die Anordnung der bedampften Flächen entsprach der Anordnung der Elektroden in Abb. 4.1.
3. Der Kristall wurde aus dem Handschuhkasten ausgeschleust, unter Luftausschluß zur Aufdampfapparatur gebracht und im Argon- Gegenstrom

justiert. Die Anlage wurde bis auf etwa 10^{-5} mbar evakuiert und dann mit Gold (Reinheit 99,99% der Firma Degussa, Hanau) bedampft.

4. Wieder im Argon-Gegenstrom wurde der Kristall nach dem Aufdampfen der Apparatur entnommen und in den Handschukasten eingeschleust.
5. Unter dem Mikroskop wurden die Klebestreifen entfernt und der Kristall auf eine kleine Leiterplatine ($10 \times 20 \text{ mm}^2$) gelegt. Die geätzten Leitungen wurden so angeordnet, daß sie das darauffolgende Verkleben mit den in Silberleitkleber getauchten Kupfer- beziehungsweise auch Golddrähten (mit einem Durchmesser von bis zu 0,025 mm) vereinfachten.
6. Die Drähte wurden an beiden Enden in den Silberleitkleber getaucht und so gelegt, daß eine elektrisch leitende Verbindung zwischen der geätzten Leitung (die am anderen Ende der Platine mit einer Steckerleiste verlötet war) und der mit Gold bedampften Flächen des Kristalls entstand.
7. Nachdem der Silberleitkleber getrocknet war, wurde die Platine mit Hilfe der Steckerleiste in den Meßkopf (Abb. 4.3) eingesteckt und unter Luftausschluß im Stickstoff- beziehungsweise Heliumstrom gemessen.

Insgesamt wurden elf Kristalle auf diese Art kontaktiert.

4.5.2 Durchführung

Die wie in Kap. 4.5.1 präparierten Kristalle von **2** wurden in den Probenkopf eingebaut und wie weiter oben beschrieben zwischen den Polschuhen mit einem gereinigten Stickstoff- oder Heliumgasstrom temperiert. Als Wert für die Orientierung im Feld wurden die Maxima und Minima (für $\vec{B} \parallel \vec{j}$) beziehungsweise die Nulldurchgänge ($\vec{B} \perp \vec{j}$) von $U_{Ges}(\alpha)$ der Referenzmessungen übernommen.

Zunächst einmal mußte festgestellt werden, ob sich die Kristalle durch den Stromfluß in der Zusammensetzung ändern, also ob durch den Meßstrom eine Gradienteneinstellung oder gar Elektrolyse stattfindet. Deshalb wurde zunächst an einem Test-Kristall in einer üblichen Vierpunktanordnung, wie sie später in Kap. 5.2 erläutert wird, die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden entlang der Stromrichtung vor und nach dem Stromfluß unter Konstanthaltung aller anderer Parameter (wie zum Beispiel der Temperatur) gemessen. Wenn die beiden gemessenen Spannungen unterschiedlich groß sind, läßt man einen Strom über die gleiche Zeit und mit gleicher Stärke mit entgegengesetzter Richtung durch die Probe fließen. Ist der Vorgang nun reversibel, das heißt, die nach dem Stromfluß gemessene Spannung ist genauso groß wie die zuvor bestimmte, handelt es sich nur um eine Gradienteneinstellung, wenn das nicht der Fall ist, um eine Elektrolyse und damit irreversible Zersetzung des Kristalls.

In Abb. 4.7 ist die Reproduzierbarkeit der Spannungswerte vor und nach dem Stromdurchgang abgebildet. Es wird zum einen deutlich, daß es einen

Einfluß der Anzahl transportierter Ladungsträger auf die ermittelte Potentialdifferenz gibt. Gleichzeitig kann man aber auch feststellen, daß dieser Effekt auch bei einer Verzehnfachung der Stromdichte und auch über Zeiträume von mehreren Minuten im ungünstigsten beobachteten Fall nur wenige hundert Nanovolt ausmacht. Es findet also durch den Meßstrom eine Art Elektrolyse im Kristall statt, dessen Größe aber auf im Vergleich zu den anderen zu erwartenden Effekten klein ist. Allerdings existiert ein ungeklärter Langzeitdrift, eventuell bedingt durch Vorgänge an den Elektroden.

Für Messungen der Hallkonstanten wurden die Kristalle wie in Kap. 4.5.1 beschrieben nach Abb. 4.1 präpariert. Wie in Kap. 4.4.1 beschrieben wurden die Messungen zur Bestimmung der Hallspannung durchgeführt, wobei sich aber keine eindeutige Abhängigkeit der gemessenen Spannung von der Winkeleinstellung zum Magnetfeld ergab. Hierzu war der Langzeitdrift zu dominierend und überlagerte den gesuchten Effekt. Eine vorhandene Hallspannung müßte demnach kleiner sein als die beobachtete zeitliche Spannungsänderung an der Probe.

Um den Langzeitdrift zu minimieren, wurden Messungen an Einkristallen und an Pulver (in Tablettenform) in festen Positionen parallel und senkrecht zum Magnetfeld durchgeführt. Die genauen Positionen konnten dafür den Referenzmessungen entnommen werden. Um die Hallspannung bestimmen zu können, muß die Spannung im angelegten magnetischen Feld von der Spannung ohne Feld abgezogen werden. Im einzelnen wurde hier wie folgt vorgegangen:

1. Die Probe wird mit den Werten aus den Referenzmessungen zu den Polschuhen senkrecht orientiert.
2. Bei ausgeschaltetem Feld und bei Stromfluß wird der zeitliche Verlauf der senkrecht zum Stromfluß gemessenen Spannung, die Ohmsche Restspannung U_{Ohm} , gemessen. Die Probe wird dabei auf die gewünschte Temperatur temperiert. Durch den zeitbedingten leichten Drift ergibt sich eine Gerade mit geringer Steigung (im Bereich von etwa $3 \cdot 10^{-9} \frac{V}{s}$).
3. Das magnetische Feld wird nach etwa 5 Minuten Meßzeit eingeschaltet und ist nach knapp 30 Sekunden konstant. Die Potentialdifferenz, die zwischen den Sonden herrscht, ist U_{Ges} .
4. Nach weiteren 5 Minuten wird das magnetische Feld wieder heruntergefahren. Der zeitabhängige Spannungsverlauf sollte jetzt den extrapolierten Werten vor dem Einschalten des Feldes entsprechen. In Abb. 4.8 ist dieses Verhalten anhand einer dünnen Silberprobe demonstriert. Die Hallspannung U_H liegt hier in einer Größenordnung von $2\mu V$.

Dieses Verfahren $U_H(B, t)$ zu bestimmen, wird in Kap. 4.5.3 für die dort erwähnten Ergebnisse an Einkristallen und Tabletten aus Pulvern von **2** angewandt.

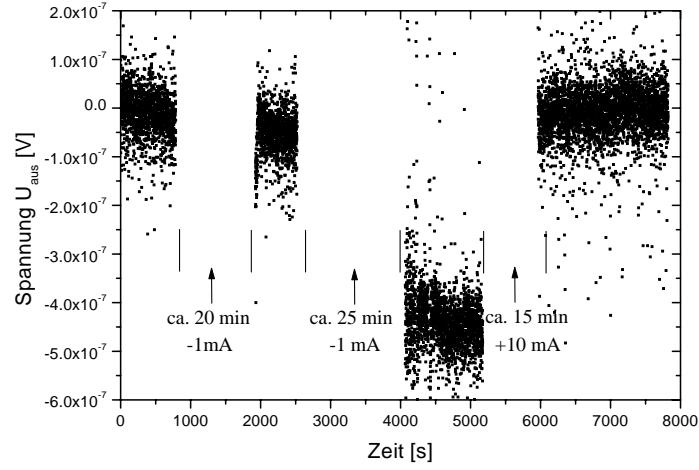


Abbildung 4.7: Die Spannung U_{aus} eines Einkristalls von 1,4-Bis(dithiadiazolyl)-benzol-Iod bei 293,15 K vor und nach dem Stromfluß. Die Stromstärken und Zeiten sind in der Abbildung angegeben.

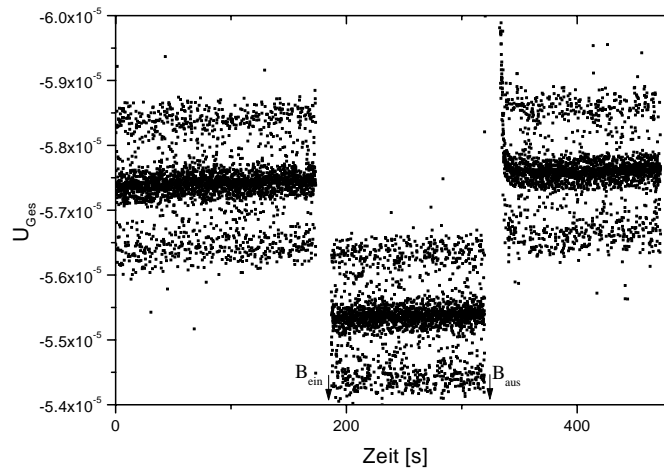


Abbildung 4.8: Die Potentialdifferenz zwischen den Hallspannungselektroden an dünnem Silber bei ausgeschaltetem (links und rechts) und eingeschaltetem Magnetfeld. Die Differenz ergibt direkt die Hallspannung und dessen Vorzeichen.

4.5.3 Ergebnisse

Für die Messungen an Einkristallen gilt, daß die Proben nicht zu dünn sein dürfen, weil sie sonst bei der Kontaktierung zerbrechen würden. Deshalb ist nach Gl. 4.12 die Meßbarkeit der Hallspannung und damit des Halleffektes praktisch ausschließlich abhängig vom Hallkoeffizienten, denn die Variation der Feldstärke ist nur in einem engen Bereich möglich. Der Strom, der durch die einkristalline Probe geschickt werden darf, ist auf etwa 5 bis 10 mA begrenzt; bei größeren Stromstärken droht ein Durchbrennen an den Kristallkontaktstellen. Im vorliegenden Fall ließ sich weder durch das Bestimmen von $U_{Ges}(\alpha)$ noch durch Messen von $U_H(B, t)$ in keinem der beiden in Kap. 4.4 und Kap. 4.5 angeführten Verfahren weder das Vorzeichen oder die Größe des Hallkoeffizienten zuverlässig bestimmen.

Allerdings läßt sich aus den Messungen der minimale Hallkoeffizient zumindest abschätzen. In Abb. 4.9 ist eine Messung dargestellt. Der Drift ist deutlich zu erkennen, aber auch, daß Spannungen, die größer sind als 500 nV , abgelesen werden können. Aus dieser Beobachtung läßt sich der maximale Hallkoeffizient von **2** berechnen. In der in Abb. 4.8 abgebildeten Messung an einer dünnen Silberschicht, die nach der gleichen Methode durchgeführt wurde, läßt sich die Hallspannung dagegen direkt ermitteln: Die als Funktion der Zeit gemessenen Spannungen zeigen im wesentlichen eine Streuung von 500 nV Breite („schwarze Balken“ in Abb. 4.8). Eine „Verschiebung“ der „Balken“ beim Einschalten des Magnetfeldes von nur 250 nV gegeneinander würde schon deutlich sichtbar werden. Der Effekt in Abb. 4.8 ist allerdings größer. Gleichzeitig sichtbar ist der Langzeitdrift der Spannungen.

Weder in einer der kontaktierten Einkristalle noch in den aus Pulver von **2** gepreßten Tabletten, die analog zu den Einkristallen mit Gold bedampft und mit Silberleitkleber kontaktiert wurden, konnte bei Temperaturen zwischen 240 K und 300 K eine Hallspannung gemessen werden. Aus den Abschätzungen dieser Messungen ergibt sich aber, daß der Betrag des Hallkoeffizienten R_H immer kleiner sein muß als $1,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$.

Durch den großen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb des Überganges bei 200 K wurde es unmöglich, kleine Spannungsänderungen zu bestimmen. Selbst die hier erreichte Konstanz der Temperatur im Bereich von 100 mK reichte nicht aus, denn eine auch nur geringe Temperaturveränderung erzeugte eine Veränderung des Widerstandes und damit eine Änderung von U_{Ohm} , die um Größenordnungen größer war als die zu erwartende Hallspannung U_H .

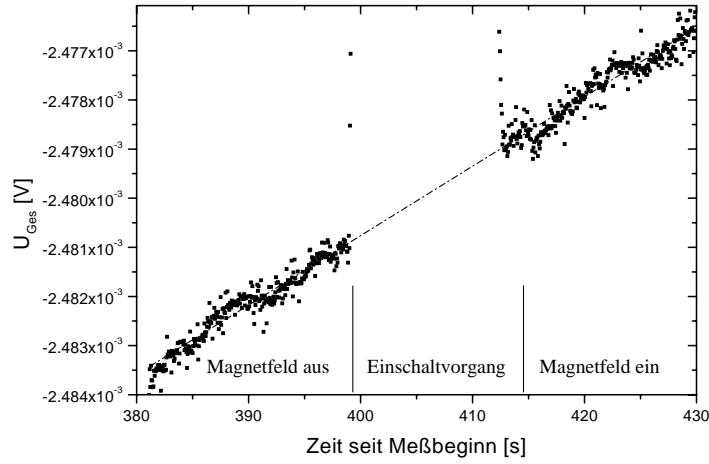


Abbildung 4.9: Bei einer Stromstärke von 4 mA parallel zur kristallografischen a-Achse wird senkrecht dazu (parallel zur b-Achse) die Spannung U_{Ges} abgegriffen. Der Kristall ist senkrecht zu den Polschuhen des Magneten orientiert und wird auf 293,15 K temperiert. Nach dem Einschalten des Feldes ($\vec{B} = 1,5$ Tesla) zeigt sich keine meßbare Veränderung der Spannung, die Hallspannung U_H ist damit deutlich kleiner als 500 nV. Daraus läßt sich ein maximaler Hallkoeffizient berechnen. Die Dicke der Probe betrug 0,188 mm.

Kapitel 5

Elektrischer- und Magnetowiderstand

5.1 Einführung

Große Änderungen des elektrischen Widerstandes durch ein von außen angelegtes Magnetfeld gehen oft einher mit großen Hallkoeffizienten. Ein Beispiel ist hier das Wismut, das einen sehr großen Hallkoeffizienten ($10^{-5} \frac{m^3}{C}$) besitzt und eine große Änderung der Leitfähigkeit im Magnetfeld aufweist (bei einem magnetischen Feld von $B = 1,5 \text{ T}$ ist die Leitfähigkeit um den Faktor 1,7 kleiner). Gemessen wird die Leitfähigkeit ohne Magnetfeld, σ , und die Leitfähigkeit mit magnetischen Feld, σ_0 ; letzteres ist in der Regel transversal zum Stromfluß angelegt.

So ergibt sich für den Magnetowiderstand die vereinfachte Schreibform

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma}$$

Nach Gl. 5.1 ist $\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ proportional unter anderem zum Quadrat des Hallkoeffizienten R_H [39]

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \propto \frac{R_H^2 \cdot \sigma^2 \cdot |\vec{B}|^2}{1 + R_H^2 \cdot \sigma^2 \cdot |\vec{B}|^2} \quad (5.1)$$

Das Fehlen eines meßbaren Magnetowiderstandes darf man also als einen weiteren Indiz für einen sehr geringen Hallkoeffizienten R_H ansehen.

Neben den Messungen des Magnetowiderstandes an **2** ist es zum ersten Mal gelungen, einen Einkristall von **1** zu züchten, der groß genug ist, eine Leitfähigkeitsmessung durchzuführen. Die Autoren in [2] berichteten nur von Messungen an gepressten Tabletten des Materials und stellten fest, daß es sich um einen Isolator handeln muß. Durch die generelle Unzuverlässigkeit von Messungen an gepressten Tabletten wurde im Rahmen dieser Arbeit auch diese noch fehlende Einkristalleitfähigkeitsmessung an **1** durchgeführt.

Die magnetfeldfreie elektrische Einkristalleitfähigkeit von **2** wurde, auch temperaturabhängig, schon von verschiedenen Autoren hinreichend untersucht, zum Beispiel in [11] sowie [6].

5.2 Probenpräparation

Für die Messung des elektrischen Widerstandes an Einkristallen von **1** sowie der elektrischen Widerstandsänderung im Magnetfeld in Einkristallen von **2** wurde von einer typischen Vierpunktkontaktierung ausgegangen, wie sie in Abb. 5.1 dargestellt ist. Als Konstantstromgeber fungierte das Digistant 6706 (Burster, Gernsbach), der Spannungsabfall wurde mit einem Keithley 182 Nanovoltmeter (Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, USA) bestimmt. Zur Orientierung und Temperierung der Probe im Magnetfeld wurde dieselbe Apparatur benutzt wie für die in dieser Arbeit durchgeführten und in Kap. 4.3 beschriebenen Hallmessungen.

Der säulenförmige Wuchs der Kristalle sowohl von **1** wie auch **2** gestattete es, Stromkontakte an die beiden Enden des Kristalls und dazwischen zwei Elektroden zur Messung des Spannungsabfalles mit Silberleitkleber zu befestigen. Jede dieser vier Elektrodenauflageflächen wurde zuvor in der Hochvakuumaufdampfapparatur mit Gold bedampft, indem die nicht zu bedampfenden Stellen des Kristalls mit kleinen Klebestreifen abgedeckt wurden. Nach dem Bedampfen wurden die Streifen wieder vorsichtig von den Kristallen entfernt. Die Gesamtlänge L betrug in der Regel etwa 8 mm, die Breite b etwa 2 mm und die Höhe h etwa 0,1 mm. Kontaktiert wurden die Kristalle in einem Handschuhkasten wie in Kap. 4.5.1 beschrieben. Durch Röntgenaufnahmen der Kristalle konnten die optischen Achsen den kristallographischen Achsen zugeordnet werden. Damit zeigte sich, daß sowohl in **1** wie auch in **2** die optisch längste Achse parallel zur kristallographischen a-Achse verlief, womit also auch der Strom parallel zur a-Achse floß. Ein Photo (Abb. 5.2) zeigt einen vollständig für die Leitfähigkeitsbeziehungsweise Magnetowiderstandsmessungen präparierten Einkristall (hier ein Kristall von **2**).

Für die Bestimmung des Magnetowiderstandes in **2** wurde wie folgt vorgegangen:

Um die Fehler durch statistische Streuung so klein wie möglich zu halten, wurden Messungen bei verschiedenen Stromstärken durchgeführt und anschließend durch eine Lineare Regression gefittet. Mit der rein linearen Abhängigkeit des gemessenen Spannungsabfalles von der Stromstärke wurde auch gleichzeitig gezeigt, daß die Proben dem Ohmschen Gesetz gehorchen und daß, sollten die Werte am gleichen Kristall reproduzierbar sein, auch keine Zersetzung des Kristalls im Laufe der Messungen stattfindet.

Für die Durchführung wurden zunächst ohne magnetisches Feld der Mittelwert aus 500 Messungen mit (U_{ein}) und ohne Strom (U_{aus}) bei insgesamt 100 verschiedenen Stromstärken (zwischen 0,1 und 10 mA) gebildet und voneinander

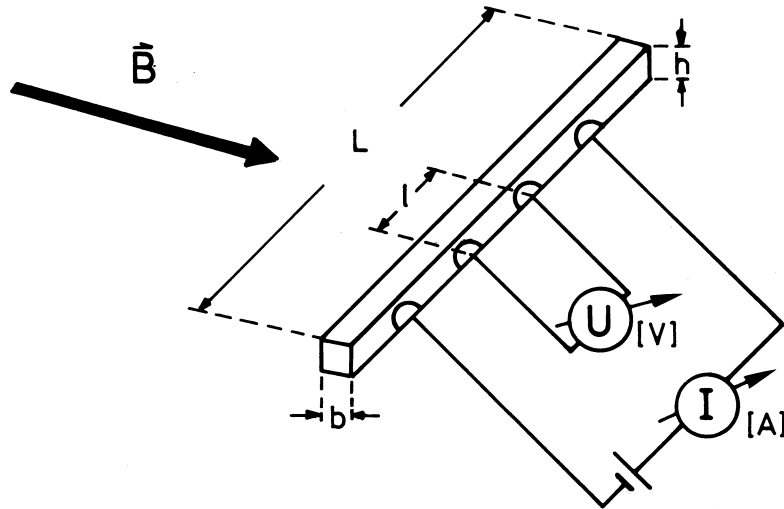


Abbildung 5.1: Bei einer Vierpunktkontaktierung nach diesem Schema ist der wesentliche Vorteil die zusätzliche Messung der Kontaktwiderstände, die zwischen Silberleitkleber und Kristall recht groß (einige hundert Ohm) werden können. Die Kristallzonen, die zur Kontaktierung benutzt wurden, wurden zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zuvor mit Gold bedampft.

subtrahiert, was U_{Ohm} ergab. Dann wurde dieser Vorgang bei eingeschaltetem Feld wiederholt, wobei das magnetische Feld entweder senkrecht oder parallel zur Stromrichtung angelegt wurde.

Für die Bestimmung der Einkristalleitfähigkeit von **1** wurde der Kristall in der gleichen Apparatur montiert wie Einkristalle von **2** zur Messung des Magnetowiderstandes. Es wurde auf 293 K temperiert und eine Potentialdifferenz von 30 V zwischen den beiden Stromelektroden aufgebaut. Der durch den Kristall fließende Strom war kleiner als 0,01 mA.

5.3 Ergebnisse

In Abb. 5.3 wurde der Spannungsabfall U_{Ohm} gegen den Meßstrom I bei -10°C ohne Magnetfeld aufgetragen. Das Ergebnis zeigt, daß es sich ganz klar um einen Ohmschen Leiter handelt und daß offenbar, wie schon in Kap. 4.5.2 angedeutet, keine irreversible Zersetzung des Kristalls durch den Meßstrom stattfindet.

In keinem der drei untersuchten Kristalle konnte eine Abhängigkeit des Widerstandes vom Magnetfeld nachgewiesen werden, weder ein longitudinaler noch ein transversaler. Für das Beispiel, das in Abb. 5.3 gezeigt wurde, ist der Wert für die Steigung als Resultat der Linearen Regression vom Typ $y = a \cdot x$ bei $B = 1,5\text{ T}$ mit $a = 2,0933 \pm 0,0003 \frac{\text{V}}{\text{A}}$ innerhalb der Fehlerbreite (bei $B = 0\text{ T}$ ist $a = 2,0937 \pm 0,0007 \frac{\text{V}}{\text{A}}$). Durch die hohe Genauigkeit der Messungen wären Effekte für $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \sim 0,15\%$ schon gut sichtbar. Damit werden die Ergebnisse aus Kap. 4.5 qualitativ bestätigt.

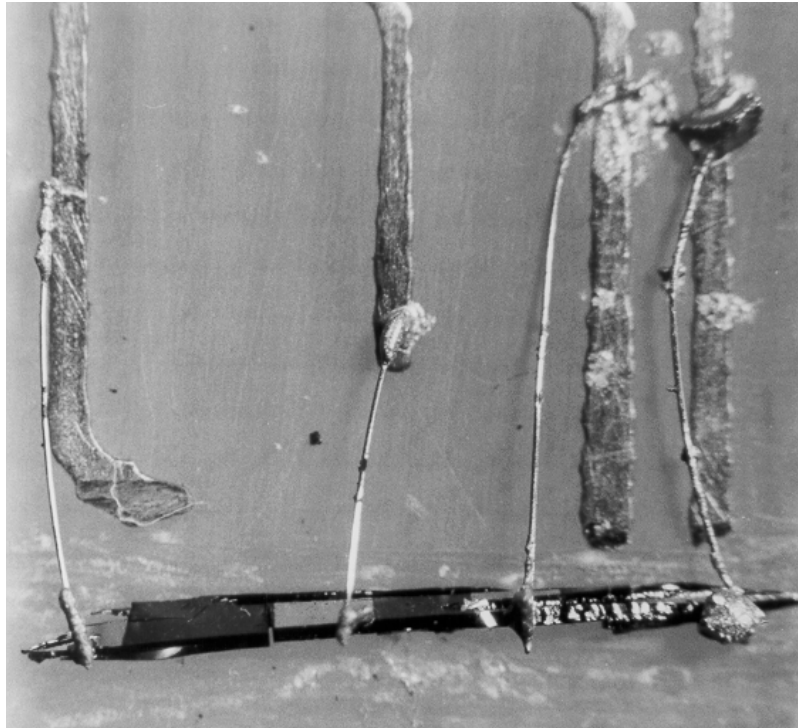


Abbildung 5.2: Das Photo zeigt einen für die Vierpunktleitfähigkeitsmessungen fertig präparierten Kristall von **2**. In der gleichen Anordnung wurde auch versucht, die Leitfähigkeit von einem Einkristall von **1** zu bestimmen, dieses Material stellte sich aber als ein Isolator heraus. Die gesamte Länge des hier abgebildeten Kristalls beträgt 8 mm, die Auflagefläche ist eine Kunststoffplatine mit geätzten Leiterbahnen. Die Kontakte wurden mit Silberleitkleber auf mit Gold bedampften Kristallgrund hergestellt, sehr dünne Kupferdrähte dienten als Verbindung zu den geätzten Leiterbahnen der Platine, wo sie wiederum mit Silberleitkleber befestigt wurden.

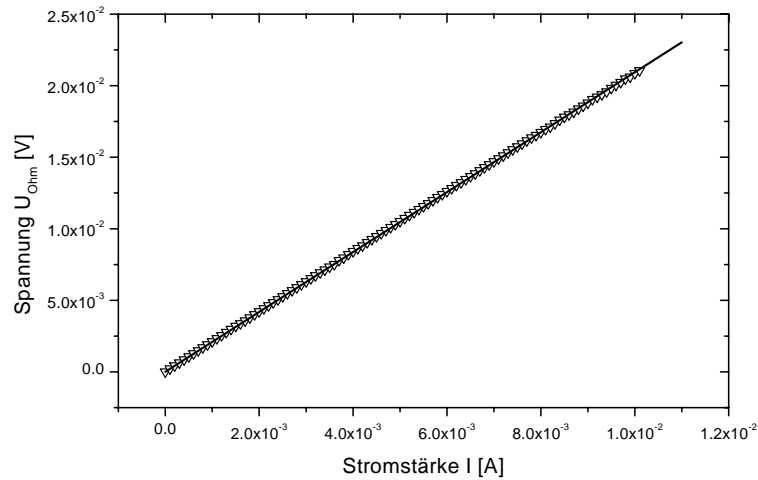


Abbildung 5.3: Hier ist die Spannung zwischen den beiden inneren Elektroden in Abb. 5.1 gegen den durch die Probe fließenden Strom im magnetfeldfreien Raum bei 263,0 K aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade ist das Ergebnis einer Regression vom Typ $y = a \cdot x$. ($a = 2,0937 \pm 0,0007 \frac{\text{V}}{\text{A}}$)

Der Versuch der elektrischen Einkristalleitfähigkeitsmessung an **1** wurde nur bei Raumtemperatur durchgeführt. Es zeigte sich, daß mit der gewählten Versuchsanordnung eine Messung der Leitfähigkeit nicht möglich war. Die spezifische Leitfähigkeit lag deutlich, vielleicht mehrere Größenordnungen, unter einem Wert von $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, wie sich aus einem Stromfluß $< 0,01 \text{ mA}$ bei einer angelegten Spannung von 30 V bei der vorliegenden Geometrie errechnen läßt. Damit kann man **1** als einen Isolator auffassen.

Kapitel 6

Differentialkalorimetrie

6.1 Einleitung

Eine der wertvollsten Methoden zur Identifizierung und Charakterisierung von Phasenumwandlungen stellt die Thermo-Differentialkalorimetrie dar [40]. Aus den Ergebnissen solcher Messungen läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität sowie ihrer Änderung am Phasenübergang bestimmen. Dies erlaubt einen direkten Zugang zur Übergangsenthalpie und -entropie.

Das **2** drastische Änderungen seiner elektrischen und magnetischen Eigenschaften innerhalb eines vergleichsweise engen Temperaturbereiches aufweist, lag es nahe, auch die Änderungen der thermodynamischen Eigenschaften in diesem Bereich zu untersuchen.

6.2 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Alle Messungen wurden an einem Differentialkalorimeter DSC 7 (Perkin-Elmer & Co GmbH, Überlingen) durchgeführt. Dieses Meßinstrument besteht im wesentlichen aus zwei aus Platin gefertigten Probenaufnehmern, die durch Widerstandsdrähte beheizt werden und deren Temperatur kontinuierlich über Widerstandsthermometer überwacht wird. Durch einen kleinen Luftspalt von etwa 2 mm sind diese „Öfchen“ von einem massiven Metallblock getrennt, der auf einer konstanten, etwa 30 K unterhalb der niedrigsten Meßtemperatur liegenden Temperatur gehalten wird. Das geschieht mit einer separaten Regeleinheit, die aus einem Dewar-Vorratsgefäß mit flüssigem Stickstoff gespeist wird. Um den Einfluß der etwas schwankenden Raumtemperatur auszuschalten, ist der gesamte Block von Isoliermaterial umgeben, wodurch auch die Kondensation von Wasser in die Apparatur verhindert wird. Außerdem befindet sich die ganze Einheit noch einmal in einem Kunststoffkasten, der mit gasförmigen Stickstoff gespült wird.

Die Kalibrierung der Temperaturskala und der relativen Leistungsskala des Kalorimeters erfolgte vorab mit bekannten Mengen von Indium, indem Litera-

turwerte des Schmelzpunktes und der Schmelzenthalpie zugrunde gelegt wurden. Um den Absolutwert der Leistung zu erhalten, mußte direkt vor und nach den Messungen an **2** eine Goldprobe gemessen werden, um die absolute temperaturabhängige Verschiebung auf der Leistungsskala bei den folgenden Berechnungen mit einbeziehen zu können. Diese Verschiebung ändert sich nach dem Ein- und Ausschalten des Gerätes, so daß diese Kalibrierung nur innerhalb eines Meßzyklusses (wie er hier vorliegt) gültig ist.

In Abb. 6.1 ist die gemessene Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Gold, die theoretisch zu erwartenden Werte für Gold aus [41] und der um diese Differenz zwischen theoretischer und gemessener Wärmekapazität durch Subtraktion korrigierte Wärmekapazitätsverlauf von **2** aufgetragen.

Die Heizleistungsdifferenz Δp zwischen Probe p_P und Referenz p_R ist wie folgt definiert:

$$\Delta p = p_{Probe} - p_{Referenz}$$

Die Probe besteht hier aus der zu untersuchenden Substanz, die in ein kleines Aluminiumschälchen (Durchmesser etwa 5 mm) kalt eingeschweißt wurde. Die Referenz hierzu ist ein identisches, leeres, ebenfalls kalt verschweißtes Aluminiumschälchen, so daß sich die Effekte der Probenbehälter bei der Berechnung von Δp direkt aufheben. Bei einer am Gerät vorgegebenen Heizrate α (T absolute Temperatur, t Zeit, Q übertragene Wärmemenge) gilt:

$$\alpha = \frac{dT}{dt}; \quad p = \frac{dQ}{dt}$$

Damit ergibt sich die molare Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck mit der Stoffmenge ν zu

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\nu \partial T} \right)_p = \frac{\Delta p dt}{\nu \alpha dt} = \frac{\Delta p}{\nu \alpha} \quad (6.1)$$

Die nach Gl. 6.1 aus den Heizleistungsdifferenzen berechneten Werte für die Wärmekapazität von Gold weichen leicht von den zu erwartenden Werten ab (siehe Abb. 6.1). Die in der gleichen Abbildung gezeigte Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von **2** wurde bereits durch Subtraktion der (ebenfalls temperaturabhängigen) Differenz zwischen der Goldmessung und dem wahren Wert der Wärmekapazität von Gold nach [41] korrigiert.

In Abb. 6.1 ist die gemessene Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität $c_p(T)$ für **2** dargestellt. Tatsächlich ist im Bereich zwischen 190 K und 200 K ein Beitrag zu c_p zu beobachten (siehe Pfeil), der auf eine Phasenumwandlung hindeutet. In Abb. 6.2 ist dieser Temperaturbereich noch einmal vergrößert dargestellt, wobei der durch die temperaturabhängige Wärmekapazität bei höheren und tieferen Temperaturen bedingte Untergrund durch ein Polynom angenähert wurde. In Abb. 6.3 ist dieser Untergrund abgezogen worden, man erkennt dann einen deutlichen Beitrag zur Wärmekapazität, der auf die im Temperaturbereich

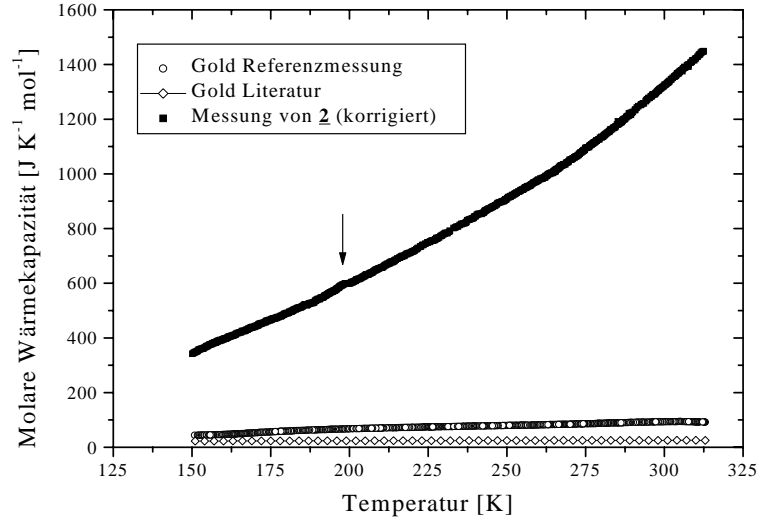


Abbildung 6.1: Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten von Gold und **2**. Die Werte von **2** (ausgefüllte Quadrate) wurde bereits um die Abweichung der Goldmessung (offene Kreise) von der für Gold zu erwartenden Meßkurve (offene Rauten) durch Subtraktion korrigiert. Der Peak bei der Übergangstemperatur von etwa 197 K ist mit einem Pfeil markiert.

zwischen 190 K und 200 K stattfindenden elektronischen und strukturellen Änderungen zurückzuführen sind.

In ähnlicher Weise wurde bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des TTF-TCNQ verfahren [42]. Zur Verdeutlichung und zur weiteren Integration wurde an den erhaltenen Peak eine Gaussfunktion angepaßt (durchgezogene Linie in Abb. 6.3).

Die Übergangsenthalpie ΔH_T läßt sich dann aus dem Integral über den Wärmekapazitätsbeitrag erhalten:

$$\Delta H_T = \int_{T_A}^{T_E} c_p(T) dT \quad (6.2)$$

Man findet einen Wert für ΔH_T von $23 \frac{J}{mol}$.

In ähnlicher Weise läßt sich aus den Meßwerten auch die Übergangsentropie bestimmen, hier gilt:

$$\Delta S_T = \int_{T_A}^{T_E} \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (6.3)$$

Die Übergangsentropie errechnet sich so zu $\Delta S_T = 0,24 \frac{J}{K mol}$.

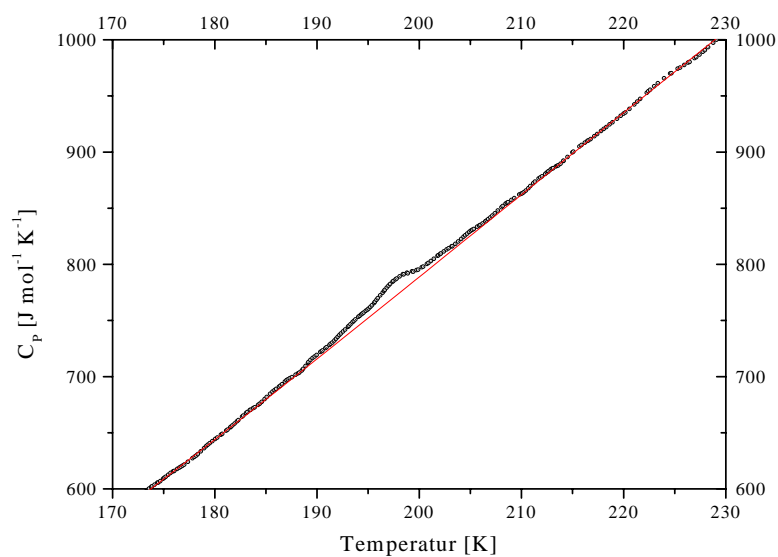


Abbildung 6.2: Die Temperaturabhängigkeit von c_p von **2** ist hier für den Temperaturbereich zwischen 180 K und 220 K aus Abb. 6.1 vergrößert dargestellt. Der Untergrund wurde durch ein Polynom angenähert (durchgezogene Linie).

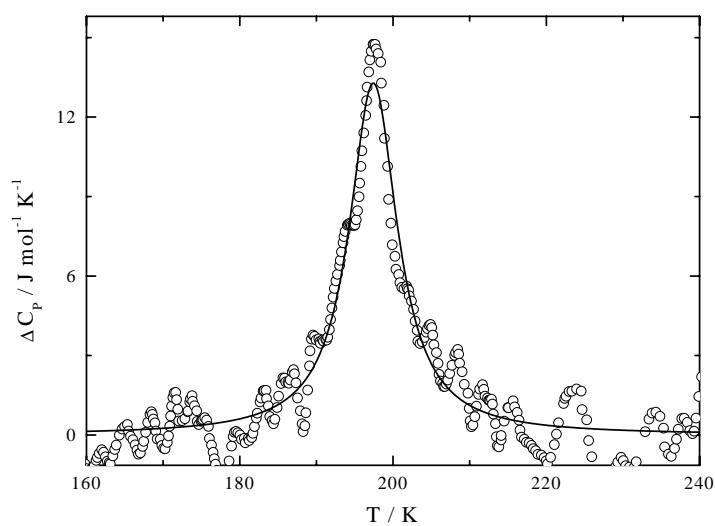


Abbildung 6.3: Dargestellt sind hier die zusätzlichen Beiträge zur temperaturabhängigen Wärmekapazität bei **2** in der Nähe des Phasenübergangs durch Subtraktion des Untergrundes (vergleiche Abb. 6.2).

Kapitel 7

Röntgenografische Untersuchungen

Abrupte temperaturbedingte Veränderungen physikalischer Eigenschaften wie beispielsweise der elektrischen Leitfähigkeit, der magnetischen Suszeptibilität oder der spezifischen Wärmekapazität legen auch strukturelle Veränderungen des untersuchten Materials nahe. Die dabei zu erwartenden Effekt können jedoch sehr klein sein und sind mit Hilfe konventioneller röntgenografischer Methoden häufig nur schwer nachweisbar. Dennoch stellt die Kenntnis struktureller Information den direktesten Zugang zur Klärung ungewöhnlicher physikalischer Effekte dar. Aus diesem Grund wurde der in **2** beobachtete Übergang vom elektrischen Isolator zum elektrischen Leiter auch mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht.

Dafür wurden zunächst Pulverdiffraktogramme von **2** temperaturabhängig aufgenommen. Um eventuell auftretende Zusatzreflexe besser verfolgen zu können, wurden auch Röntgenfilme in einer Debye-Scherrer-Kamera bei verschiedenen Temperaturen belichtet. Für genauere Aussagen wurden Einkristalle von **2** und **1** an einem IPDS-Flächendetektor ebenfalls temperaturabhängig untersucht. Um die optischen Achsen den kristallografischen Achsen zuordnen zu können, wie es für die Einkristall-EPR-Untersuchungen wichtig ist, wurden Aufnahmen an einer Weissenbergkamera durchgeführt.

7.1 Pulveraufnahmen

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Huber 645 Goniometer im Transmissionsmodus aufgenommen. Für die Messung bei 293,5 K wurden zwischen den Winkeln $2\Theta = 6^\circ$ und 80° (Schrittweite $0,01^\circ$, Belichtungszeit 20 Sekunden pro Schritt) und bei 100 K zwischen $2\Theta = 4$ und 70 Grad (Schrittweite $0,01^\circ$, Belichtungszeit 50 Sekunden pro Schritt) die Reflexe gemessen. Die Wellenlänge betrug dabei $1,5405 \text{ \AA}$ (Cu- $K_{\alpha 1}$). Die Zuverlässigkeit des Goniometer wurde vor der Messung mit einer gepulverten Siliziumprobe überprüft. In der 100 K-

Messung wurde das Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit der Zeit etwas schlechter, denn das vertikal zwischen zwei Captonfolien befestigte Probenmaterial rutschte durch die Bewegung des Probenhalters zum Teil aus dem Röntgenstrahl heraus. Das Ergebnis der beiden Messungen ist in Abb. 7.1 gegenübergestellt. Mit abgebildet ist ein berechnetes Diffraktogramm. Die Rechnung wurde mit Hilfe des allgemein zugänglichen Programms „PowderCell“ durchgeführt, wobei die in der Literatur angegebenen Raumtemperatur-Strukturdaten [5] zugrunde gelegt wurden. Die Übereinstimmung zwischen dem Raumtemperaturesperiment in Abb. 7.1 b) und der Rechnung a) ist ausgezeichnet.

Beim Übergang in die Tieftemperaturphase können außer der zu erwartenden geringfügigen Verkleinerung der Elementarzelle keine strukturellen Veränderungen im Diffraktogramm beobachtet werden.

7.2 Weissenberg Aufnahmen

Die durchgeführten Weissenbergaufnahmen an **2** dienten dazu, die optischen Achsen den kristallographischen Achsen zweifelsfrei zuzuordnen. Weissenbergaufnahmen sind wegen des nadelförmigen Wachses der Kristalle besonders gut für diese Aufgabe geeignet.

Die Kristalle von **2** wurden in einem Handschuhkasten in eine Glaskapillare gebracht und mit etwa Silikonmasse befestigt. Die Kapillare wurde dann mit Zweikomponentenkleber luftdicht verschlossen.

Die Weissenbergaufnahme, die eine Belichtungszeit von etwa 10 Stunden erforderte, wurden wie in der Literatur beschrieben [43] durchgeführt und ausgewertet. Daraus ergab sich, daß die kristallografische *c*-Achse senkrecht auf der größten Fläche des Kristalls steht und die *b*-Achse in dieser Fläche liegt, senkrecht zur *a*-Achse, die sich parallel zur längsten realen optischen Achse befindet. Letzteres Ergebnis erhielt man auch, wenn man die Justieraufnahmen entsprechend auswertete. Durch Ausmessen der auf dem Film entstandenen Reflexe konnten unter anderem auch die Zellkonstanten bestimmt werden, die sehr gut mit den Werten aus der Literatur übereinstimmen. Sie sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

Konstante	diese Messung [Å]	aus [5] [Å]
a	3,41	3,415
b	10,054	10,061
c	16,67	16,740

Tabelle 7.1: Vergleich der mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen gefundenen Gitterkonstanten von **2** mit den Werten aus der Literatur [5], jeweils bei Raumtemperatur.

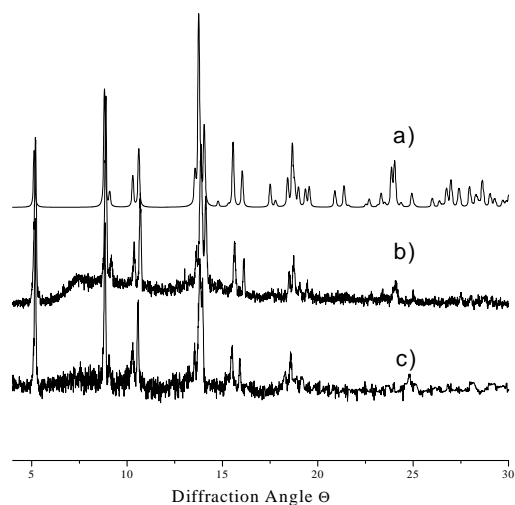


Abbildung 7.1: Bei der Gegenüberstellung der Diffraktogramme für 293 K in Teilbild b) und 100 K in Teilbild c) ergeben sich keine neuen Reflexe. Lediglich die Reflexlagen sind etwas verschoben, wie es bei einer Erniedrigung der Temperatur zu erwarten ist (kleinere Gitterkonstanten). In Teilbild a) ist zum Vergleich das nach den Daten aus [5] berechnete Spektrum abgebildet.

7.3 Einkristall-Strukturanalysen

Die Reflexe für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem STOE-IPDS Flächendetektorsystem mit monochromatisierter Molybdän- K_α -Röntgenstrahlung bei einer Wellenlänge von $0,71073 \text{ \AA}$ gemessen. Der Kristall wurde auf 120 K gekühlt, indem er mit entsprechend temperiertem Stickstoff angeblasen wurde. Das Auslesen der Bildplatte erfolgte mit Hilfe eines Lasers, als Meßsoftware wurde das firmeneigene Programm von STOE verwendet.

7.3.1 Strukturuntersuchung von **1**

Ein kleiner Kristall ($0,60 \times 0,20 \times 0,04 \text{ mm}^3$) von **1** wurden in einer Argon-schutzgasatmosphäre mit etwas Silikonmasse auf einer dünnen Glaskapillare befestigt und auf einen Goniometerkopf aufgesetzt. Es wurden bei 120 K insgesamt 5306 Reflexe ausgemessen, davon waren 2197 Reflexe voneinander unabhängig. Ausgewertet wurden die Meßergebnisse mit Hilfe von Standardprogrammen der Firma Stoe und verfeinert durch eine Vollmatrix-Verfeinerung mit Hilfe des SHELXL-97 (Sheldrick, 1997). Insgesamt mußten 161 Parameter bestimmt werden. Der konventionelle R -Wert des Ergebnisses betrug $R = 0,0292$. Das gefundene Kristallsystem ist monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/n$ und vier Molekülen je Elementarzelle. Für einen Vergleich der Atomabstände und den Zellparametern aus dieser Tieftemperaturmessung mit den Raumtemperaturergebnissen des Diradikals [2] und einigen Bindungslängen im Dikations [44]

siehe Tab. 7.2.

Die Bindungslängen und -winkel sind, wie aus Tab. 7.2 hervorgeht, für 120 K praktisch identisch mit den schon bekannten Werten bei 293 K [25]. Das bedeutet, daß die allein durch die Temperaturerniedrigung bedingten strukturellen Änderungen minimal sind, daß also die Verkleinerung des EPR-Signalintegrals mit der Temperatur (siehe Abb. 3.10) die Folge eines „Heilungsprozesses“ von Fehlstellen im Kristall sein könnte, so wie dies auch schon an anderer Stelle spekuliert wurde [21]. Diese Fehlstellen beziehungsweise Gitterfehler sind durch das Abkühlen der Probe entstanden. Die Fehlstellenkonzentration liegt mit deutlich unter einem Prozent (siehe Kap. 3.2.3 auf S. 22) unter der Grenze, die zu merklichen Veränderungen in der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse führen würden.

	1 bei 120 K	1 bei 293 K [2]	1⁺⁺ bei 293 K [44]
<i>a</i>	5,8055(5)	5,858(5)	
<i>b</i>	18,672(1)	18,732(5)	
<i>c</i>	9,2897(9)	9,340(3)	
$\angle \beta$ [°]	101,87(1)	101,82(5)	
S-S [Å]	2,104(1)	2,099(9)	2,009(4)
S-N [Å]	1,637(1)	1,638(22)	1,577(9)
N-C [Å]	1,337(2)	1,333(14)	1,341(14)
C-C _{exo} [Å]	1,484(2)	1,491(12)	1,468(13)
N-S-S [°]	94,54(6)	94,4(8)	95,5(4)
S-N-C [°]	114,51(12)	114,0(11)	115,0(8)
N-C-N [°]	122,52(14)	123,4(8)	119,0(9)

Tabelle 7.2: Vergleich der Bindungslängen und -winkel von **1** bei 120 K mit den Werten bei 293 K [2] und mit Werten des **1⁺⁺** [44].

7.3.2 Strukturuntersuchung von **2**

Einkristalle der Verbindung **2** wurden unter Sauerstoffausschluß in hochviskoses perfluoriertes Öl getaucht und in einer Kapillare aus Borosilicatglas fixiert. Die Kapillare wurde auf einem Gonimeterkopf fixiert und mit einem IPDS-Flächendetektorsystem der Firma Stoe wie in der Einleitung Kap. 7.3 beschrieben vermessen.

Die Raumtemperaturmessungen ergaben – unter der ausschließlichen Berücksichtigung der scharfen Reflexe – eine wie unter [5] dargestellte orthorhombisch raumzentrierte Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sowie einige wichtige Bindungslängen werden in Tab. 7.3 gegenübergestellt. Intensitätsdaten wurden bei 293 K allerdings nur in einem Teilbereich aufgenommen. Gleichzeitig mit aufgeführt sind die Gitterkonstanten, die sich aus der Messung an der Übergangstemperatur ergaben. Sie zeigen eine Verdoppelung der Elementarzelle in

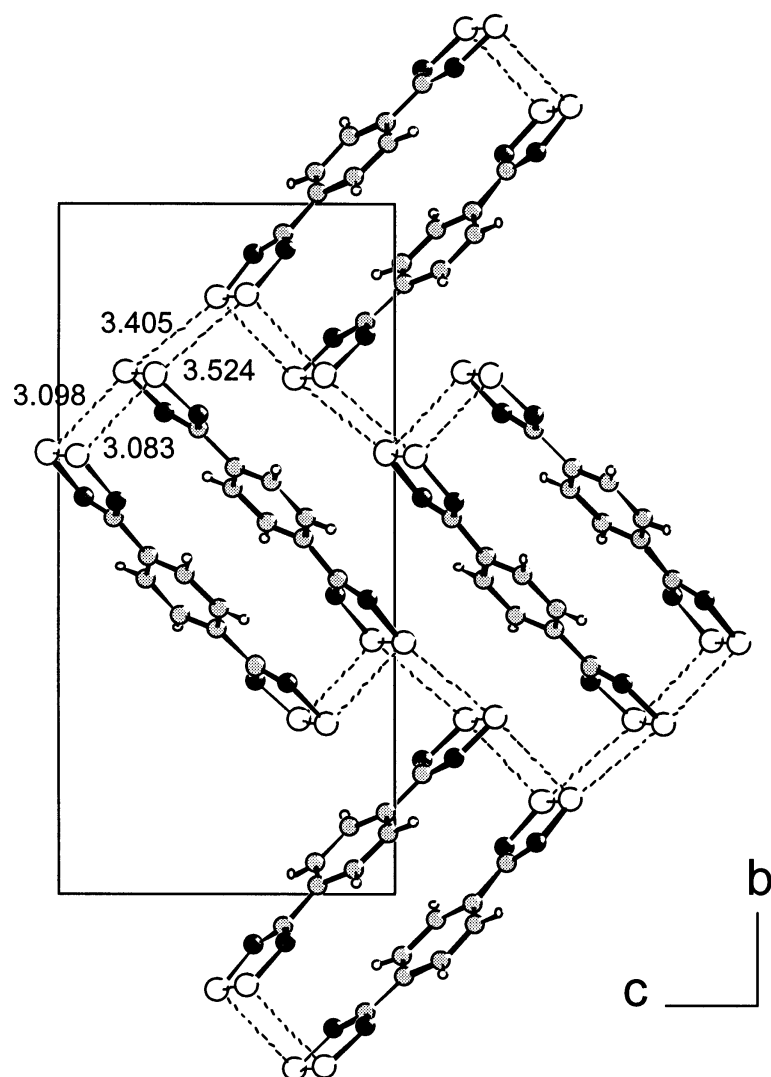


Abbildung 7.2: Die Einkristallstrukturanalyse von **1** bei 120 K zeigt im Vergleich zur Raumtemperaturmessung [2] keine wesentlichen Änderungen. Die Zahlenangaben geben die Bindungsabstände in Å an. Siehe dazu auch Tab. 7.2.

b- und c-Richtung, wie weiter unten noch ausführlicher besprochen wird.

	2 (diese Arbeit, 193 K)	2 (diese Arbeit, 293 K)	2 (Lit. [6], 295 K)
a [Å]	3,324(1)	3,428(1)	3,415(2)
b [Å]	20,107(8)	10,103(2)	10,061(2)
c [Å]	33,510(9)	16,816(3)	16,740(2)
S-S [Å]	2,09(2)		2,067(1)
S-N [Å]	1,63(5)		1,616(1)
N-C[Å]	1,51(9)		1,337(3)

Tabelle 7.3: Vergleich der Raumtemperatur-Gitterkonstanten, der Übergangstemperatur-Gitterkonstanten und einiger Bindungslängen von **2** aus dieser Arbeit mit den Messungen der Literatur [6]. Weil in dieser Arbeit für die 293 K Messung nur ein Teildatensatz verwendet wurde, sind die Ergebnisse ungenauer. Die diffuse Streuung, die neben den Reflexen beobachtet wurde, wurde bei der Berechnung der Werte nicht berücksichtigt. Bindungsabstände konnten für die 193 K Messung nicht berechnet werden.

Die einzelnen Aufnahmen, die mit Hilfe des Flächendetektors aufgenommen wurden, zeigten bei Raumtemperatur neben scharfen Reflexen auch einen deutlichen Anteil an diffuser Streuung, die mit sinkender Temperatur verschwand und bei etwa 130 K nicht mehr vorhanden war. An deren Stelle waren scharfe Reflexe getreten. Direkt am Übergang zwischen der elektrisch halbleitenden und der gut leitenden Phase, nämlich bei 193 K, wurden mit dem IPDS Röntgenaufnahmen angefertigt und daraus durch Indizierung die Elementarzelle bestimmt. Dabei wurden die zwischen den Hauptschichten in a^* -Richtung auftauchenden zusätzlichen Reflexe (siehe zum Beispiel Abb. 7.8) nicht berücksichtigt. Diese Elementarzelle ergab im Vergleich zu der Elementarzelle bei Raumtemperatur (s. Tab. 7.3) in etwa eine Verdoppelung der Zellkonstanten in der b - und c -Richtung auf 20,107(8) Å und 33,510(9) Å.

Die Veränderung der Streueigenschaften des Kristalls mit der Temperatur wird in einem Vergleich zweier Einzelbildaufnahmen desselben Kristalls bei unterschiedlichen Temperaturen deutlich. In Abb. 7.3 ist die Röntgenaufnahme des Kristalls bei 293 K abgebildet. Es sind nur wenige scharfe Reflexe zu erkennen, dafür aber recht ausgeprägte diffuse Linien beziehungsweise Streifen. Diese Streifen zeigen eine zweidimensionale Fehlordnung an, denn eine Aufnahme stellt etwa den Schnitt eines Kugelsegmentes mit dem reziproken Gitter dar, das heißt, die Streifen müssen durch diffuse Flächen verursacht sein. Deren hohe Intensität zeigt an, daß diese Fehlordnung durch die Iod-Atome, die ja die bei weitem stärksten Röntgenstreuer in **2** sind, verursacht wird.

Beim Abkühlen des Kristalls ergibt sich im Vergleich zur Messung bei 293 K ein deutlich verändertes Bild, wie Abb. 7.4 für eine Aufnahme bei 193 K, der Übergangstemperatur zwischen der metallisch leitenden und der halbleitenden Phase, zeigt. Die diffusen Streifen sind weitgehend verschwunden und die Zahl der scharfen Reflexe hat sich erhöht.

Bezogen auf die in Tab. 7.3 aufgeführte Elementarzelle wurden nun aus der Gesamtmessung bei 193 K unverzerrte Abbildungen von Schichten im reziproken Raum berechnet. Die drei nullten Schichten des Kristalls sind unten abgebildet. Abb. 7.5 zeigt (0kl), Abb. 7.6 (hk0) und Abb. 7.7 (h0l). Zum Vergleich zeigt Abb. 7.8 die nullte Schicht (hk0) bei 130 K, bei der deutlich zu erkennen ist, wie sich die diffusen Streifen in Abb. 7.6 mit weiter fallender Temperatur in Reflexe verwandelt haben.

In den Aufnahmen der nullten Schichten von **2** lassen sich die kristallografischen Veränderungen, die mit der Temperatur durchlaufen werden, direkt beobachten. In der Tieftemperaturphase bei 130 K und an der Übergangstemperatur bei 193 K läßt sich eine orthorhombisch A-zentrierte Elementarzelle indizieren, die in b- und c-Achse im Vergleich zur Raumtemperaturmessung verdoppelt wurde. Dabei wurden die zwischen den „Hauptschichten“ in a^* (entsprechend einer Translationsperiode von $3,32 \text{ \AA}$) liegenden Reflexe beziehungsweise Streifen ausgeblendet. Diese unberücksichtigten zusätzlichen und größeren Translationsperioden (kleinere Abstände zum Bildzentrum) sind besonders gut in der (hk0)-Schicht der 193 K Messung zu sehen, also in Abb. 7.6, aber auch in Abb. 7.7. Die deutlichste zusätzliche Translationsperiode hat eine Länge von $4,6 \text{ \AA}$, wie man aus dem Anstand auf den Aufnahmen umrechnen kann.

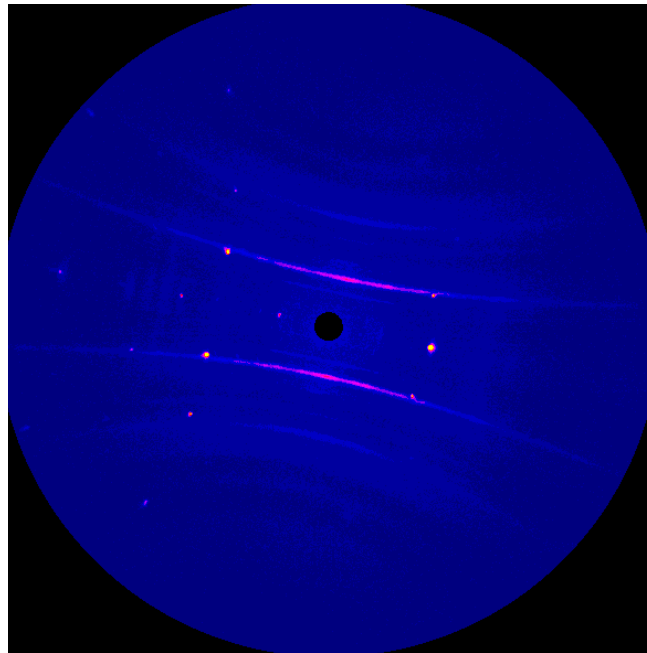


Abbildung 7.3: Oben abgebildet ist eine einzelne Flächendetektor-Aufnahme von **2** bei 293 K bei einer willkürlich gewählten Einstellung zum einfallenden Röntgenstrahl. Sie zeigt nur sehr wenige scharfe Reflexe, stattdessen viel Intensität auf diffusen Streifen.

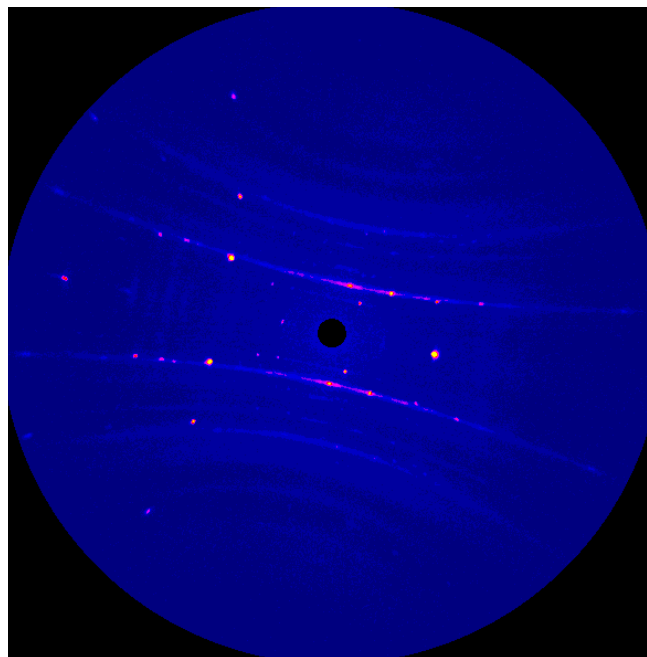


Abbildung 7.4: In dieser Einzelaufnahme bei 193 K ist die Orientierung des Kristalls zum einfallenden Röntgenstrahl und zum Detektor wie in Abb. 7.3. Bei dieser Temperatur kann man jetzt aber erkennen, daß aus den diffusen Streifen weitgehend scharfe Reflexe entstanden sind.

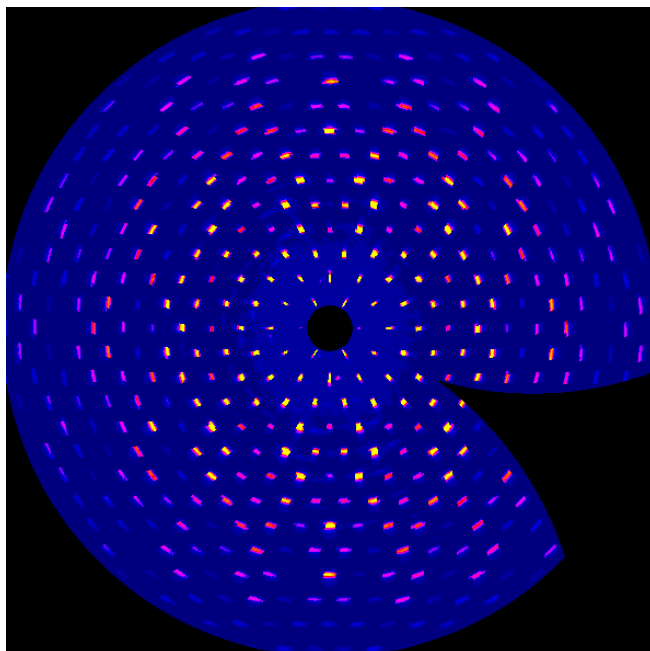


Abbildung 7.5: Die (0kl)-Schicht von **2** bei 193 K. Diffuse Streuanteile sind durch die Skalierung nicht zu erkennen, aber als erhöhter Untergrund vorhanden. Die b^* -Achse liegt senkrecht und die c^* -Achse waagrecht im Bild.

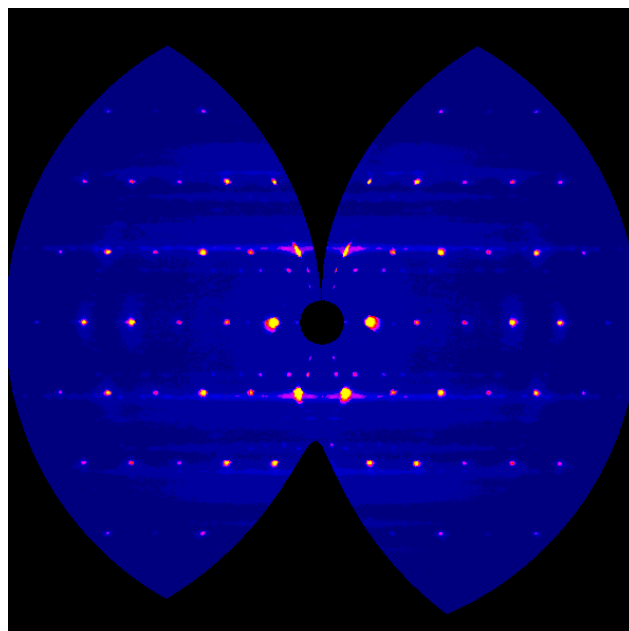


Abbildung 7.6: Die (hk0)-Schicht von **2** bei 193 K zeigt ebenso wie die Schicht (h0l) in Abb. 7.7 diffuse Streuanteile, auf denen sich ebenfalls einzelne scharfe Reflexe abheben. Zusätzlich kann man Reflexe erkennen, die in Richtung der a^* -Achse (senkrecht im Bild, waagrecht b^*) eine weitere Translationsperiode anzeigen. Durch direkte grafische Auswertung erhält man einen Abstand von etwa $4,6 \text{ \AA}$ für diese zusätzliche Translationsperiode.

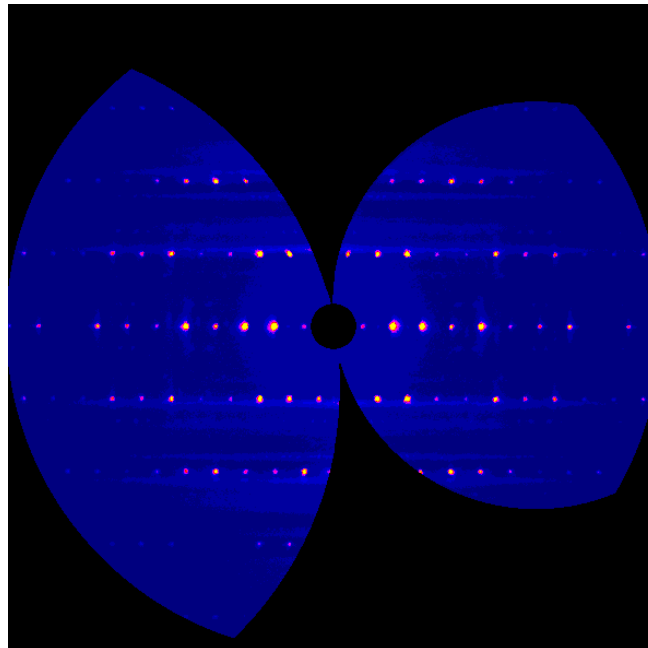


Abbildung 7.7: Die (h0l)-Schicht von **2** bei 193 K zeigt deutliche diffuse Streuanteile, auf denen sich einzelne scharfe Reflexe abheben. Weil diese Reflexe sehr intensitätsstark sind, sind Beiträge der Iodketten anzunehmen. Die a^* -Achse liegt senkrecht im Bild, waagrecht ist c^* abgebildet.

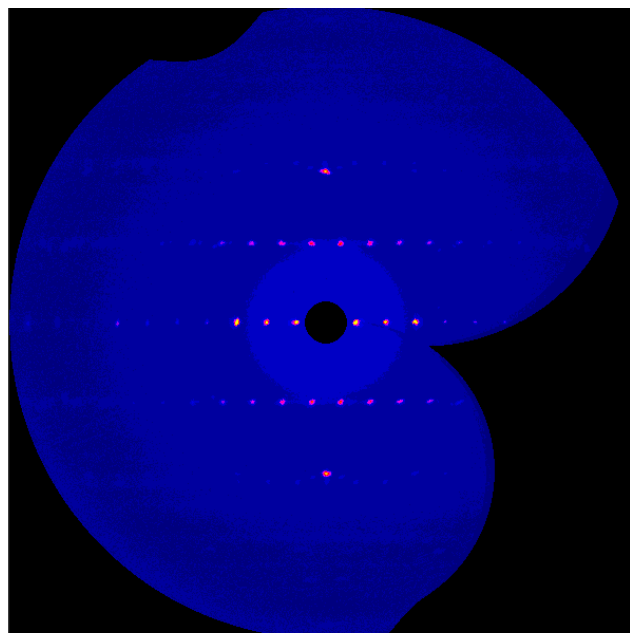


Abbildung 7.8: Die (h0l)-Schicht von **2** zeigt bei 120 K anders als bei 193 K (s. Abb. 7.6) praktisch ausschließlich scharfe Reflexe. Wegen der Verwendung eines anderen Kristalls ist kein direkter Intensitätsvergleich möglich. Senkrecht ist die a^* -Achse zu sehen, waagrecht c^* .

Kapitel 8

Diskussion

Die in den vorausgegangenen Kapiteln dargestellten experimentellen Ergebnisse zeigen für **2** drastische Veränderungen in den meisten physikalisch-chemischen Parametern in einem recht engen Temperaturbereich zwischen 180 K und 200 K. Besonders eindrucksvoll läßt sich das am Beispiel der Temperaturabhängigkeiten von magnetischer Suszeptibilität und elektrischer Leitfähigkeit zeigen. Zur Veranschaulichung sind die Temperaturverläufe beider Größen noch einmal in Abb. 8.1 dargestellt. Die Leitfähigkeitsdaten entsprechen dabei Ergebnissen, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden. Man erkennt, daß sich **2** von tiefen Temperaturen bis etwa 180 K wie ein normaler diamagnetischer Isolator verhält. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt in diesem Temperaturbereich Werte zwischen 10^{-5} und $10^{-2} \frac{1}{\Omega \text{ cm}}$, und die Temperaturabhängigkeit deutet auf einen aktivierten Leitungsmechanismus hin. Die zugehörige Aktivierungsenergie läßt sich, je nach Reinheit der Probe, auf Werte zwischen 0,1 eV und 0,2 eV festlegen [11]. Damit kann **2** unterhalb 180 K als organischer Halbleiter mit schmaler Energielücke charakterisiert werden.

Das Verhalten der magnetischen Suszeptibilität läßt sich für tiefe Temperaturen in gleicher Weise interpretieren: Die Substanz zeigt mit etwa $-200 \cdot 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ diamagnetisches Verhalten, und bis fast 150 K hängt die Suszeptibilität nur schwach von der Temperatur ab. Der in diesem Temperaturbereich experimentell gefundene Wert ist in guter Übereinstimmung mit einer Abschätzung, die den diamagnetischen Beitrag der im Molekül gebundenen Atome mit Hilfe eines Inkrementsystems [45] berücksichtigt. Daraus ergibt sich für **2** ein diamagnetischer Anteil an der Suszeptibilität von $-211 \cdot 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$. In Tab. 8.1 sind die für die Berechnung dieses Wertes benutzten Daten aufgeführt.

Interessanterweise kann auch das magnetische Verhalten bis etwa 200 K als aktivierter Prozeß aufgefaßt werden, der Temperaturverlauf der Suszeptibilität wird dabei durch eine Beziehung der Form

$$\chi_{\text{mol}} = a + \frac{C}{T} e^{-\frac{J}{T}} \quad (8.1)$$

gut beschrieben. Die Konstante a berücksichtigt den diamagnetischen Beitrag, während der zweite Term in Gl. 8.1 die Konkurrenz zwischen einem Curie-Weiss

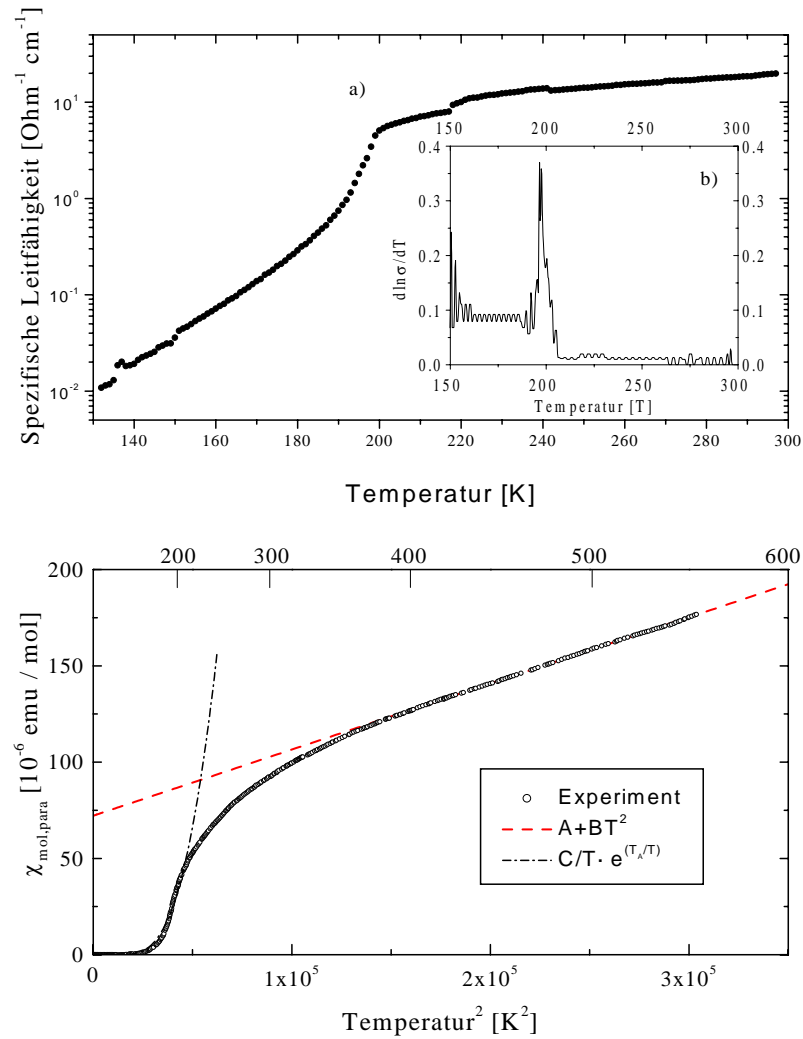


Abbildung 8.1: Oben: In Teilbild a) ist eine im Rahmen dieser Arbeit gemessene elektrische Gleichstromleitfähigkeit von **2** gegen die Temperatur aufgetragen. Um den Übergang von der halbleitenden in die hochleitende Phase zu verdeutlichen, wurde in b) $\frac{d \ln \sigma}{dT}$ dargestellt. Unten: Die experimentellen Daten der magnetischen Suszeptibilität aus [5] lassen sich bis etwa 230 K mit Hilfe eines Exponentialgesetzes wiedergeben. Ab etwa 340 K folgt die Suszeptibilität einem $A + BT^2$ -Gesetz, wie es die Theorie für eindimensionale Metalle vorhersagt.

Element	$\chi_m [\frac{cm^3}{mol}]$
C	$-7,36 \cdot 10^{-6}$
H	$-2,0 \cdot 10^{-6}$
N	$-6,4 \cdot 10^{-6}$
S	$-19 \cdot 10^{-6}$
I	$-43,2 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 8.1: Molare magnetische Suszeptibilitäten χ_m verschiedener Elemente aus [45].

Temperaturverhalten einerseits und dem Temperaturverlauf eines thermisch aktivierten Singulett-Triplett Übergangs andererseits wiedergibt. Die Anpassung von Gl. 8.1 an die experimentellen Daten ist in Abb. 8.1 unten als gepunktet-gestrichelte Linie dargestellt. Für die Aktivierungsenergie T_A ergibt sich daraus ein Wert von 2385 K (0,2 eV) in sehr guter Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie für die elektrische Leitfähigkeit. Diese gute Übereinstimmung der beiden Aktivierungsenergien läßt sich bereits in einem einfachen Einelektronen-Bandmodell ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung verstehen, in dem dieselbe Energielücke für Spin- und Ladungsanregungen besteht.

Dieses Bild eines „normalen“ organischen Halbleiters ist konsistent mit den Ergebnissen der Elektron-Paramagnetischen Resonanzspektroskopie (EPR) und der Röntgenstrukturuntersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Das X-Band EPR-Signal von pulverisiertem **2** ist, wie in Abb. 3.4 auf S. 21 abgebildet, bei Temperaturen unterhalb von 193 K mit einer Gesamtbreite von etwa 27 G auffallend schmal. Einen ähnlichen Befund erhält man bei entsprechenden Einkristalluntersuchungen an **2** bei tiefen Temperaturen (Abb. 3.16 auf S. 42). Die dort in den Extremalpositionen rein lorentzförmigen Signale besitzen je nach Winkel zum B_0 -Feld Halbwertsbreiten zwischen 4 G und 8 G. Die in den Pulvermessungen an **2** erhaltenen Linienbreiten sind als Funktion der Temperatur in Abb. 8.2 dargestellt.

Besonders aufschlußreich ist ein Vergleich dieser Resultate mit EPR-Ergebnissen, die an **1** erhalten wurden. Es zeigt sich, daß die Pulverspektren bei tiefen Temperaturen Signale zeigen, die etwa um einen Faktor 5 breiter sind als in **2**. Darüber hinaus fällt auf, daß die Signalförmigkeit über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 100 K bis 290 K unverändert bleibt. Einkristalluntersuchungen an **1** konnten im Rahmen dieser Arbeit zwar nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden, siehe Abb. 3.13 auf S. 37, weil die Form des Pulversignals jedoch keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit aufweist, läßt sich vermuten, daß das bei Raumtemperatur gewonnene Resultat zumindest qualitativ auch bei tiefen Temperaturen gültig ist. Man findet hier eine Signalbreite von 65 G, also einen etwa achtmal größeren Wert als im Fall der Substanz mit Iod. Ein Vergleich der Einkristall-EPR-Untersuchungen von **1** und **2** ist anhand der

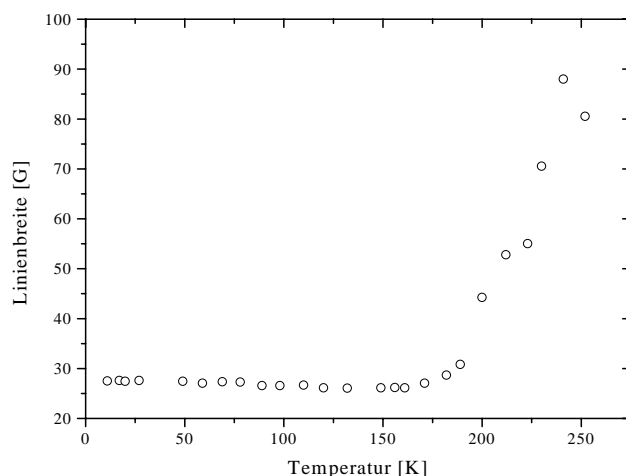


Abbildung 8.2: Die Linienbreiten der mit EPR gemessenen Signale zeigen ab 193 K einen steilen Anstieg mit steigender Temperatur. Dieser ist zum einen durch die Zunahme der Spinkonzentration durch die Entzerrung der Diradikalketten und die damit verbundene Verkürzung von τ_2 zu erklären, zum anderen durch das plötzliche Fehlen einer effektiven Austauschverschmälerung beim Übergang in die quasi-Eindimensionalität. Oberhalb der Übergangstemperatur ist jeweils die Breite zwischen den maximalen Steigungen des lorentzförmigen Signals aufgetragen, bei Temperaturen unterhalb die Signalgesamtbreite.

entsprechenden Spektren in einer „Extremalstellung“ zum B_0 -Feld in Abb. 8.3 dargestellt.

Neben dem Unterschied in den Signalbreiten fallen die verschiedenen Feinstrukturen der Einkristallspektren auf. Bei **1** findet man die zu erwartende Hyperfeinaufspaltung in fünf Linien, die als Folge der unmittelbaren Nachbarschaft von zwei Stickstoffkernen zum betrachteten Spin (siehe Molekülstruktur auf S. 4) beobachtet wird. Bei den Tieftemperaturspektren der jodhaltigen Verbindung wird eine Aufspaltung des Signals nicht gefunden. Der Verlust der Hyperfeinstruktur in **2** läßt sich auf einen schnellen Austausch des betrachteten Spins zurückführen. Dabei sinkt die Aufenthaltsdauer eines Spinzustandes im Bereich eines Stickstoffkerns unter seine durch normale Relaxationsvorgänge charakterisierte Lebensdauer ab, so daß die Hyperfeinstruktur zusammenbricht [20]. Dieser Effekt wurde zuerst in [46] beschrieben. Im Extremfall schneller Austauschprozesse beobachtet man nur noch ein Signal an der Schwerpunktposition des eigentlich zu erwartenden Multipletts.

Der Effekt der Austauschverschmälerung, wie er hier beobachtet wird, ist ein bekanntes Phänomen, das in konzentrierten Lösungen, aber auch in Festkörpern auftritt, die eine hohe Konzentration an Radikalzentren enthalten [20]. Berücksichtigt man die hoch anisotrope Kristallstruktur von **2** [5], dann ist es

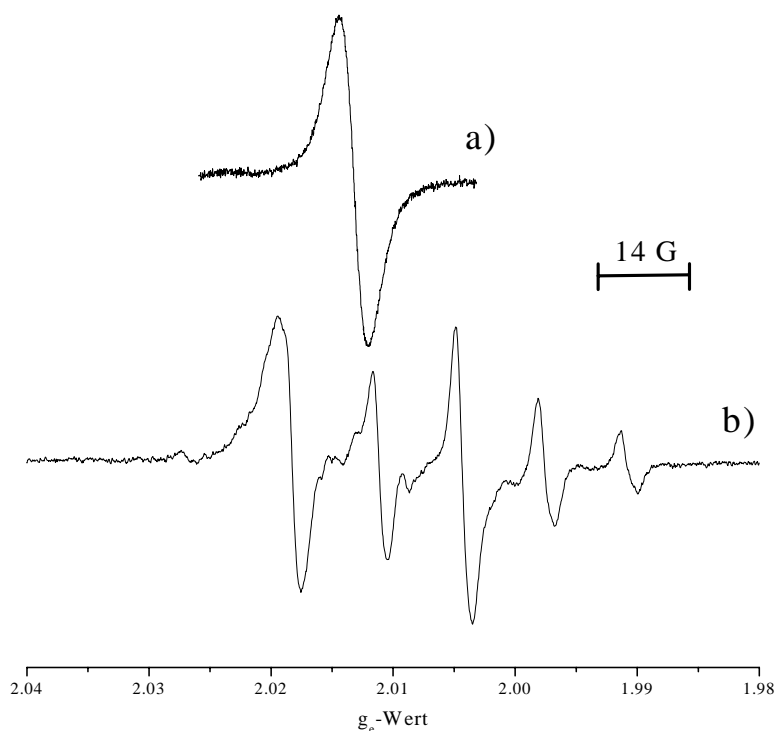


Abbildung 8.3: Ein Vergleich der EPR-Signalbreiten von **1** (unten) mit **2**. In beiden Fällen handelt es sich um Einkristalle. Im Falle von **1** wurde die Messung bei Raumtemperatur durchgeführt, das Ergebnis sollte aber auch dem Tieftemperatursignal entsprechen. Die Messung an **2** wurde bei 20 K durchgeführt.

zunächst naheliegend anzunehmen, daß der schnelle Austausch die Folge einer erhöhten Spinmobilität entlang der Hauptkristallachse sein sollte, die der Stapelrichtung der organischen Moleküle entspricht. Für diesen quasi-eindimensionalen Fall ist in der Literatur eine Gleichung angegeben, die den Zusammenhang zwischen Spin-Delokalisierung und Linienbreite beschreibt [47].

$$\Gamma = \frac{\alpha}{\sqrt{N}} \quad (8.2)$$

α repräsentiert in Gl. 8.2 die Gesamtbreite des ohne Austauschverschmälerung zu erwartenden Hyperfeinspektrums, Γ ist die tatsächlich beobachtete Linienbreite und N entspricht der Anzahl von Molekülen, über die der Spinaustausch stattfindet. Unter Berücksichtigung der gemessenen Signalbreiten ergibt sich aus Gl. 8.2 eine Zahl von etwa 60 molekularen Einheiten, über die der beobachtete Spinzustand delokalisiert ist. Bei einer Translationsperiode von $3,3 \text{ \AA}$ erhält man daraus eine Delokalisierungslänge von etwa 200 \AA . Dieser Wert erscheint ausgesprochen hoch, wenn man bedenkt, daß die Molekülketten bei tiefen Temperaturen diamagnetisch sind, und der Ursprung des EPR-Signals bei

diesen Temperaturen auf die Existenz lokaler paramagnetischer Fehlstellen im Kristall – zum Beispiel als Folge von zufälligen Kettenbrüchen – zurückgeführt werden muß. Das bedeutet aber, daß ein ausgeprägter Spintransfer sowohl mit als auch ohne korrelierten Elektronentransfer in diesem Temperaturbereich sehr unwahrscheinlich ist. Läßt man aber einen Austausch in allen drei Raumrichtungen zu, sind große Delokalisierungslängen nicht mehr notwendig, um den beobachteten Effekt zu erklären. Dies setzt jedoch voraus, daß die magnetischen Wechselwirkungen nicht, wie zunächst angenommen, nur entlang der Molekülstapel existieren, sondern zumindest bei tiefen Temperaturen auch entlang der kristallografischen b- und c-Achsen möglich sind.

Korrelationen der organischen Molekülketten beziehungsweise der Iodketten senkrecht zur kristallografischen a-Achse werden für die Tieftemperaturphase auch durch die Röntgenstrukturuntersuchungen nahegelegt. Näheres wurde zu den Messungen bereits in Kap. 7.3 ab S. 78 ausgeführt. Es zeigte sich, wie weiter unten noch näher erläutert wird, daß man für Temperaturen oberhalb von 200 K eindeutige Translationsinvarianz hauptsächlich entlang der kristallografischen a-Achse beobachtet, während strukturelle Korrelationen in b- und c-Richtung nur schwach ausgeprägt sind. Unterhalb von 200 K sind die strukturellen Korrelationen jedoch in allen drei Raumrichtungen gleich stark ausgeprägt, so daß auch magnetische Wechselwirkungen in allen drei Raumrichtungen wahrscheinlich erscheinen.

Um die Frage einer Austauschverschmälerung eindeutig zu beantworten, ist die Kenntnis der Position des Elektrons im Kristall beziehungsweise im Molekül von grundlegender Bedeutung. Diese Position erhält man durch eine Kombination der Ergebnisse von Röntgen-Einkristallstrukturuntersuchungen und den in Einkristall-EPR-Untersuchungen an **2** durch die Drehung des Einkristalls im B_0 -Feld gefundenen Extremalpositionen der g_e -Werte. Man findet, daß die Kristallrichtungen, bei denen die Extremalpositionen beobachtet werden, mit den kristallografischen Achsen zusammenfallen (siehe Kap. 3.3.2 ab S. 36) und sich die entsprechenden Maxima alle 180° wiederholen. Das Verhalten des g_e -Wertes bei Drehung um die c-Achse konnte aus technischen Gründen nur bei Raumtemperatur untersucht werden, doch zeigen die durchgeführten Röntgenstrukturuntersuchungen, daß sich die Raumgruppe (Immm) entlang des gesamten Temperaturbereichs nicht ändert, so daß man die bei Raumtemperatur erhaltenen Extremalstellungen auch in der Tieftemperaturphase von **2** finden muß. Die beobachtete Variation des g_e -Wertes mit dem Winkel zum B_0 -Feld zeigt, daß die magnetische Umgebung der beobachteten Elektronen unmittelbar an die Lage der Moleküle im Kristallgitter geknüpft ist. Darüber hinaus lassen Symmetrieüberlegungen [48] in der Tieftemperaturphase von **2** nur die folgenden Positionen im Molekül zu:

1. Im Dithiadiazolytring in der Mitte der Schwefel-Schwefel-Bindung.
2. Im Dithiadiazolytringzentrum.

3. Lokalisiert am C-Atom des Dithiadiazolyrings.
4. An C₁ oder C₄ des Phenylrings.
5. Im Zentrum des Phenylrings.
6. An einem beliebigen Iod-Atom.

Dabei scheiden die Positionen 1 und 5 aus chemischen Gesichtspunkten aus, 3 und 4 können aus quantenchemischen Gründen verworfen werden. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß die Wellenfunktion des Radikalelektrons im Dithiadiazolyringsystem eine Knotenebene am Kohlenstoffatom besitzt, so daß keine Elektronendichte an oder über diese Position hinaus verschoben werden kann [18]. Gegen Position 6 sprechen die zu erwartenden großen Linienbreiten [49] mit gleichzeitig drastischen Verschiebungen des g_e -Wertes weg vom g_e -Wert des freien Elektrons.

Dafür, daß sich das Elektron im Zentrum des Dithiadiazolyringsystems befindet, spricht neben diesen Überlegungen auch das im iodfreien **1** im isotropen Fall und für den Einkristall gefundene Fünflinien-Aufspaltungsmuster (Abb. 3.14, S. 38). Zusätzlich läßt sich auch die beobachtete mäßige Abweichung des g_e -Wertes vom Wert des freien Elektrons durch eine Beteiligung von Schwefelorbitalen an dem vom Radikalelektron besetzten Molekülorbital erklären. Weil in dieser Position eine Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den benachbarten Stickstoffkernen nicht zu vermeiden ist, untermauert dieses Ergebnis noch einmal, daß der Verlust der Hyperfeinwechselwirkung in der Tieftemperaturphase von **2** auf eine Austauschverschmälerung zurückgeführt werden muß.

Wie oben bereits erwähnt wurde, liegt ein besonders interessanter Zustandsbereich von **2** bei Temperaturen oberhalb von 200 K. Die elektrische Leitfähigkeit steigt hier auf Werte um etwa $100 \frac{1}{\Omega \text{ cm}}$ an und zeigt eine ausgeprägte Anisotropie. Während die maximale Leitfähigkeit entlang der kristallografischen a-Achse, also in Stapelrichtung, beobachtet wird, findet man entlang der b- und c-Achse Werte, die um den Faktor zehn bis hundert kleiner sind. Zusätzlich beobachtet man in demselben Temperaturbereich einen deutlichen Anstieg des paramagnetischen Beitrags zur Suszeptibilität, der bei 300 K bereits etwa $100 \cdot 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ beträgt und mit steigender Temperatur weiter kontinuierlich zunimmt [5]. Die elektrische Leitfähigkeit bleibt hingegen nahezu konstant und fällt zu noch höheren Temperaturen sogar wieder ab. Die bisherigen Beobachtungen legen in der Summe nahe, im vorliegenden Fall den Übergang von einem dreidimensionalen Halbleiter bei tiefen Temperaturen zu einem niederdimensionalen elektrischen Leiter bei hohen Temperaturen anzunehmen.

Wie bereits in der Einleitung ausführlich beschrieben wurde, zeigen niederdimensionale Leiter eine strukturelle Instabilität, die 1955 zum ersten Mal von Peierls vorhergesagt wurde [3]. Dabei werden bei ausreichend tiefer Temperatur die elektronischen Zustände im Bereich der Fermikante energetisch abgesenkt,

und der Kristall relaxiert in einer Gitterverzerrung mit einem $2k_F$ -Wellenvektor, wobei k_F der Fermi-Wellenvektor ist. An der Fermikante öffnet sich eine Bandlücke, und man erhält ein vollbesetztes Valenz- und ein leeres Leitungsband. Der Kristall kann durch diesen „Metall-Nichtmetallübergang“ entweder in einen diamagnetischen oder antiferromagnetischen Zustand übergehen. Solche Übergänge sind bisher nur an wenigen Systemen eindeutig beobachtet worden, diese sind in der Literatur jedoch ausführlich beschrieben, siehe zum Beispiel [50] für das „Krogmann-Salz“ ($K_2Pt(CN)_{Br_{0.3}} \cdot 3H_2O$) und [7, 51] für 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethan (TTF-TCNQ), zwei der bekanntesten Vertreter dieser Gruppe.

Auch für den Fall von **2** wurde darüber spekuliert, ob das auffällige Temperaturverhalten seiner physikalischen Eigenschaften als Folge eines solchen Effektes verstanden werden kann [5]. Tatsächlich wurden in Röntgen-Einkristalluntersuchungen unterhalb von 200 K Überstruktureffekte entlang der Hauptkristallachse gefunden, die eine Gitterverzerrung vom Peierls-Typ nahelegen. Aus der Lage der Reflexe wurde auf eine $\frac{3}{8}$ -Bandfüllung eines Leitungsbandes bei hoher Temperatur geschlossen [5]. Dies deutet auf einen niederdimensionalen metallischen Leiter bei hohen Temperaturen hin. Man sollte dann eine temperaturunabhängige magnetische Suszeptibilität erwarten. Im vorliegenden Fall findet man aber, daß der paramagnetische Beitrag zur Suszeptibilität mit steigender Temperatur kontinuierlich anwächst, während die elektrische Leitfähigkeit ab etwa 300 K annähernd konstant bleibt. Daher wurde in der Literatur argumentiert, daß bei allen Temperaturen oberhalb von 200 K Ladungsträger generiert würden, die den zu erwartenden negativen thermischen Leitfähigkeitskoeffizienten zufällig gerade kompensieren sollten [5].

Eine genaue Analyse der Spin-Pauli-Suszeptibilität zeigt jedoch, daß der paramagnetische Beitrag eines entarteten Elektronengases sehr wohl von der Temperatur abhängt und mit einem Gesetz der Form

$$\chi_{Pauli} = A \pm BT^2 \quad (8.3)$$

beschrieben werden kann [52]. Der Term A entspricht im wesentlichen dem allgemein bekannten temperaturunabhängigen Beitrag der Spin-Pauli-Suszeptibilität. Der Parameter B ist proportional zu $\frac{1}{T_F^2}$ und trägt daher bei gängigen Metallen mit Fermitemperaturen im Bereich einiger zehntausend Kelvin [30] nicht bei. Eine beobachtbare Temperaturabhängigkeit kann daher nur im Falle tiefliegender Fermienergien gefunden werden. Das Vorzeichen von B richtet sich nach der Dimensionalität des betrachteten Systems und ist im Falle eines eindimensionalen Leiters positiv.

Geht man bei **2**, wie weiter oben erwähnt, tatsächlich von einer $2k_F$ -Verzerrung aus, kann man aus der Lage des in der Literatur angegebenen Überstruktureffektes die Fermitemperatur berechnen. Man erhält dann einen Wert von 5200 K, niedrig genug, um eine Temperaturabhängigkeit der Pauli-Suszeptibilität bewirken zu können, so wie sie hier beobachtet wird. Solch niedrige Fermitemperaturen sind bei organischen Systemen nicht unüblich und wur-

den bereits zuvor an ähnlichen Systemen gefunden, siehe zum Beispiel [53].

Die Anpassung von Gl. 8.3 an die experimentellen Daten ist in Abb. 8.1 unten dargestellt (gestrichelte Kurve). Man erkennt, daß die Suszeptibilität oberhalb von etwa 350 K eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur aufweist. Dies zeigt, daß das elektronische Verhalten von **2** oberhalb von 200 K tatsächlich mit zunehmender Temperatur dem Verhalten eines entarteten quasi eindimensionalen Elektronengases entgegenstrebt.

Der direkteste Weg zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von **2** oberhalb von 200 K läßt sich mit der EPR-Spektroskopie beschreiten. Hier hinterlassen die entarteten Elektronensysteme in Metallen charakteristische Signaturen in den beobachteten Absorptionsbanden. So findet man beispielsweise am Natrium, daß Spin-Gitter-Relaxationen genauso schnell ablaufen wie Spin-Spin-Relaxationsvorgänge. Der schnelle τ_1 -Prozeß ist dabei die Folge von Streuvorgängen der Leitungselektronen am Kristallgitter. Man findet an dreidimensionalen Systemen, daß $\tau_1 \propto \tau_R$ ist [22], wobei τ_R die Relaxationszeit eines Leitungselektrons ist und im einfachen Drude-Bild als Zeitdauer aufgefaßt werden kann, die zwischen zwei Stößen vergeht.

Für **2** ist die Temperaturabhängigkeit der EPR-Pulverspektren in Abb. 3.4 auf S. 21 abgebildet. Man erkennt, daß sich das Signal oberhalb von 200 K drastisch verbreitert. Außerdem findet man, daß die Linienform in diesem Temperaturbereich homogen wird. Wie bereits in Kap. 3.2.4 ab S. 29 beschrieben, konnte die Spin-Gitter-Relaxationszeit für 230 K aus einem Sättigungsexperiment bestimmt werden, wobei ein Wert von $\tau_1 = 2 \cdot 10^{-5}$ s ermittelt wurde. Dieser Wert ist jedoch viel zu groß, um die beobachtete Linienbreite zu erklären. Das bedeutet aber, daß τ_2 der linienbreitenbestimmende Relaxationsprozeß sein muß. Die Spin-Spin-Relaxationszeit kann dann, wie in Kap. 3.2.4 bereits deutlich gemacht wurde, direkt aus der Linienbreite berechnet werden, da es sich um ein homogen verbreitertes Signal handelt. Man findet für τ_2 mit $2,4 \cdot 10^{-10}$ s einen Wert, der um fünf Größenordnungen kleiner ist als der entsprechende τ_1 -Prozeß.

Die Diskrepanz zwischen den EPR-Befunden an einem „normalen“ Metall wie Natrium und dem hier untersuchten organischen Leiter ist in der unterschiedlichen Dimensionalität zu suchen. Die Spin-Gitter-Relaxationsrate ist jetzt nämlich nicht mehr nur durch die Stoßrate zwischen Elektron und Gitter bestimmt, sondern es muß zusätzlich ein Anisotropieparameter berücksichtigt werden, welcher durch den Quotienten des elektronischen Überlappintegrals t in Stapelrichtung zu dem entsprechenden Wert senkrecht dazu gegeben ist [54, 55]:

$$\frac{1}{\tau_1} = \alpha \left(\frac{t_{\perp}}{t_{\parallel}} \right) \frac{(\Delta g)^2}{\tau_R}. \quad (8.4)$$

Δg entspricht dabei der Differenz zwischen dem isotropen g_e -Wert und dem g_e -Wert des freien Elektrons (Δg ist proportional zur Größe der Spin-Bahn-Kopplung) und $\alpha \left(\frac{t_{\perp}}{t_{\parallel}} \right)$ geht für rein eindimensionale System ohne elektronischen

Überlapp zu Molekülen in Nachbarstapeln gegen Null. τ_1 -Relaxationsprozesse spielen folglich in niederdimensionalen Systemen keine Rolle. Anschaulich läßt sich dieser Umstand mit der geringen Wahrscheinlichkeit erklären, in nur einer vorhandenen Dimension „passende“ Phononen für einen Relaxationsvorgang zu finden. Gl. 8.4 gilt für eindimensionale Systeme, solange τ_1 -Prozesse nicht aus anderen Gründen [56] dominieren. Ein solches Verhalten konnte aber im vorliegenden Fall durch getrennte Bestimmung beider Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 ausgeschlossen werden.

Ein weiterer Effekt, der in EPR-Signalen metallischer Systeme üblicherweise beobachtet wird, ist die sogenannte Dyson-Linienform, die eine Folge des sogenannten Skin-Effektes ist. Dabei induziert das eingestrahlte Mikrowellenfeld in einem Metall zusätzliche elektrische Felder, die dem weiteren Eindringen der Mikrowellenstrahlung entgegenwirkt. Aus diesem Grund kann bei entsprechenden Korngrößen (im Fall eines Pulvers) beziehungsweise entsprechender Einkristallgröße nur die metallische Substanzoberfläche mit geringer Eindringtiefe „abgetastet“ werden, woraus eine Asymmetrie des erhaltenen Absorptionssignals resultiert [14, 20, 57]. Dieser Effekt wird hier wie auch bei anderen niederdimensionalen Leitern nicht beobachtet, da sich die dafür nötigen induzierten Wirbelfelder in einem eindimensionalen System wegen der dort fehlenden transversalen Leitfähigkeit nicht ausbilden können.

Ganz besonders interessant sind die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit temperaturabhängig an **2** durchgeführt wurden. Dabei wurden mehrere Einkristalle von **2** bei Raumtemperatur, im Temperaturbereich um 200 K als auch bei 120 K untersucht. Wie in Kap. 7.3.2 ab S. 79 beschrieben wurde, konnten aus diesen Messungen nullte Schichten berechnet werden, die Präzessionsaufnahmen entsprechen. Dadurch erhält man eine unverzerrte Abbildung dieses Teils des reziproken Raums. Die so erhaltenen nullten Schichten sind ab S. 84 in vier Abbildungen dargestellt. Die beobachteten Reflexe stammen dabei hauptsächlich vom Iod, da dieses der stärkste Streuer im Gitter von **2** ist. Betrachtet man die Reflexe der (hk0)- und (h0l)-Schichten bei 193 K, dann fällt auf, daß man in b^* (Abb. 7.6) und c^* (Abb. 7.7) einen deutlichen diffusen Streubeitrag zwischen den Reflexen beobachtet, während in a^* -Richtung nur scharfe Reflexe zu finden sind. Das bedeutet, daß in b^* - und c^* -Richtung keine exakten Gittervektoren gemessen werden können, während das Gitter in a^* -Richtung eine eindeutige Translationsinvarianz aufweist. Dieser erstaunliche Befund kann nur so interpretiert werden, daß die Iodketten entlang der a-Achse in sich hochgeordnet sind, während ihre strukturellen Korrelationen senkrecht zur Stapelebene deutlich schwächer ausgeprägt sind. Solche Befunde sind schon bei einigen niederdimensionalen Leitern wie dem Krogmann-Salz $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot xH_2O$ [58, 59] oder beim Tetrathiafulvalen mit 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethan (TTF-TCNQ) [60] aufgetreten und untersucht worden. Im Falle des Krogmann-Salzes konnte die diffuse Streuung mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung näher charakterisiert

werden. Es zeigte sich, daß der Effekt als Folge einer sogenannten „Riesen-Kohn-Anomalie“ [61] interpretiert werden kann. Dabei wird die Anregungsenergie des Phonons mit Wellenvektor $2k_F$ aufgrund einer Elektron-Phonon-Wechselwirkung erniedrigt, so daß sich im k -Raum ein zusätzliches Minimum in der Phononen-Dispersionsrelation zeigt. Diese „aufgeweichte“ Mode macht sich in der Röntgenstrukturuntersuchung als diffuser Streubeitrag bemerkbar. Die „Riesen-Kohn-Anomalie“ ist eng mit der Peierls-Verzerrung verwandt. Unterhalb einer charakteristischen Temperatur läßt sich die charakteristische Gitterschwingung mit dem Wellenvektor $2k_F$ dann als Peierls-Verzerrung „einfrieren“. Möglicherweise läßt sich der hier gefundene Streubeitrag ebenfalls auf eine Kohn-Anomalie zurückführen, die genaue Analyse kann dabei jedoch nur mit Hilfe inelastischer Streumethoden erfolgen.

Interessant sind auch die Strukturparameter, die sich den Diffraktogrammen entnehmen lassen. In a -Richtung findet man eine Translationsperiode von $3,41 \text{ \AA}$, die bei 193 K auf $3,32 \text{ \AA}$ abgenommen hat (Abb. 7.6 und Abb. 7.7). Dieser Abstand ist deutlich größer als der van der Waals Abstand zweier Iodid-Ionen ($1,98 \text{ \AA}$ [62]), wenn man davon ausgeht, daß das Iod die Rolle eines Elektronenakzeptors einnimmt und deshalb zumindest teilweise als Iodid vorliegt. Auch ist bekannt, daß das Iodid in Systemen mit Iod-Überschuß als I_3^- vorliegt, wie etwa im $KI_3 \cdot H_2O$ ($2,93 \text{ \AA}$) [63] und im RbI_3 ($2,94 \text{ \AA}$) [64] (in den runden Klammern stehen die jeweils zugehörigen van der Waals Radien). Ein mittlerer Abstand von $3,41 \text{ \AA}$ läßt sich hingegen erklären, wenn man von Ketten alternierender $I^- - I_3^-$ -Einheiten ausgeht. Dieses Bild ist konsistent mit der $\frac{3}{8}$ -Leitungsbandfüllung, die aus der Lage der Überstruktureffekte abgeschätzt wurde [5]. In diesem Fall erhielte man einen mittleren Elektronentransfer von einem halben Elektron vom Diradikalmolekül zum Iod. Unter Berücksichtigung der isotropen EPR-Messungen an **1** und **2** muß man davon ausgehen, daß beide Radikalzentren voneinander unabhängig sind, jedes Molekül also an zwei ungekoppelten Leitungsbändern beteiligt ist. Zu jedem dieser Leitungsbänder trägt ein Radikal dann $\frac{3}{4}$ Elektronen bei, was zu einer $\frac{3}{8}$ -Bandfüllung führt. Die niedrige Fermitemperatur von 5200 K kann also auch im Rahmen der Ausbildung einer alternierend aus I^- und I_3^- bestehenden Kette erklärt werden. Das Vorliegen einer $\frac{3}{8}$ -Bandfüllung wird damit in zwei voneinander unabhängigen Experimenten nahegelegt. Bestimmt man daraus die zu erwartende Ladungsträgerdichte, erhält man einen Wert von $1,3 \cdot 10^{21} \frac{\text{Elektronen}}{\text{cm}^3}$. Die aus dieser Elektronendichte resultierende Hallkonstante berechnet sich unter Beibehaltung der Annahme eines entarteten Elektronengases zu $4,8 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$. Damit wird klar, warum an **2** kein meßbarer Halleffekt gefunden wurde, denn dieser Wert ist etwa eine Größenordnung kleiner als der bestenfalls meßbare Hallkoeffizient, der in Kap. 4.5.3 ab S. 65 zu $1,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^3}{\text{C}}$ abgeschätzt wurde. Der Befund der Hall-Messungen ist damit ebenfalls konsistent mit den Ergebnissen der übrigen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

Betrachtet man Abb. 7.6 auf S. 84 genauer, findet man, daß sich in a -

Richtung noch weitere, schwächere Translationsperioden andeuten, die größeren Iod-Iod-Abständen entsprechen. Die Herkunft dieser Reflexe ist unklar, aber weil die Meßtemperatur von **2** schon sehr nahe am Übergang zum Halbleiter ist, deutet sich möglicherweise bereits die Ausbildung einer Überstruktur als Folge der hier postulierten Peierls-Verzerrung an.

Neben der Diskussion der halbleitenden Tieftemperaturphase und der leitenden Hochtemperaturphase ist es interessant, auch einen Blick auf den eigentlichen Übergangsbereich zu werfen, der hier im Rahmen einer Peierls-Gitterverzerrung diskutiert wurde.

Betrachtet man die logarithmische Auftragung des Temperaturverlaufs der elektrischen Gleichstromleitfähigkeit in Abb. 8.1 oben, dann fällt auf, daß die Steigung der Kurve unterhalb von 200 K sehr groß wird. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Ableitung dieser Kurve nach der Temperatur an dieser Stelle betrachtet, die als eingesetztes Bild in Abb. 8.1 oben ebenfalls dargestellt ist. Man findet dann, daß sich der Übergang durch ein relativ scharfes Signal innerhalb eines Temperaturbereiches von nur 20 K charakterisieren läßt. Um diese Beobachtungen näher zu untersuchen, wurde mit Hilfe der Differentialkalorimetrie (DSC) der Temperaturverlauf der Wärmekapazität gemessen (Kap. 6 ab S. 72). Im Bereich des Übergangs von halbleitender zur leitenden Phase findet man einen deutlichen zusätzlichen Beitrag zur Wärmekapazität (siehe Abb. 6.3 auf S. 75). Auch hier erhält man ein vergleichsweise schmales Signal, das sich etwa über 20 K erstreckt. Aus einer geeigneten Integration dieser Kurve läßt sich die Übergangsenthalpie ΔH_T und -entropie ΔS_T ermitteln. Man erhält für ΔH_T einen Wert von $23 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ und für ΔS_T $0,24 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$. Diese Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Werte, die beispielsweise am TTF-TCNQ gefunden wurden [60].

Die in dieser Arbeit gemessenen Größen zeigen, daß **2** gut in die Gruppe bekannter niederdimensionaler elektrischer Leiter eingeordnet werden kann. Während sich die Substanz bei tiefen Temperaturen als normaler dreidimensionaler Halbleiter mit schmaler Bandlücke beschreiben läßt, bildet sich bei Temperaturen oberhalb 200 K ein quasi-eindimensionaler Leiter aus. In diesem Temperaturbereich kann das elektrische und magnetische Temperaturverhalten gut im Bild eines eindimensionalen Leitungsbandes mit einer $\frac{3}{8}$ -Bandfüllung verstanden werden. Die strukturellen Untersuchungen sind mit diesem Bild konsistent. Oberhalb von 200 K ist die Struktur hoch anisotrop mit starken räumlichen Korrelationen entlang der Hauptachse und schwachen senkrecht dazu. In der Tieftemperaturphase entspricht **2** in seinen strukturellen Eigenschaften einem dreidimensional geordneten Kristall.

Abschließend läßt sich sagen, daß **2** eine sehr interessante Substanz mit beeindruckenden temperaturabhängigen Eigenschaften ist, die im Forschungsbereich „niederdimensionale Leiter“ gebührende Beachtung verdient.

Literaturverzeichnis

- [1] R. C. Haddon, *Nature* **1975**, 256, 394.
- [2] A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. T. Oakley, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, K. M. Young, N. M. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 582.
- [3] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, Oxford **1955**.
- [4] H. Sixl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, 83, 399.
- [5] C. D. Bryan, A. W. Cordes, R. M. Fleming, N. A. George, S. H. Glarum, R. C. Haddon, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. S. Perel, L. F. Schneeberger, J. V. Waszczak, *Nature* **1993**, 821.
- [6] C. D. Bryan, A. W. Cordes, R. M. Fleming, N. A. George, S. H. Glarum, R. C. Haddon, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. S. Perel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6880.
- [7] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Comm.* **1973**, 11, 1125.
- [8] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* **1963**, 276A, 238.
- [9] A. F. Garito, A. J. Heeger, *Acc. of Chem. Res.* **1974**, 7, 232.
- [10] J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12 (3), 79.
- [11] M. Boll, *Temperaturabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit am System 1,4-Bis-(dithiadiazolyl)-benzol·[I]*, Diplomarbeit, Universität Marburg **1996**.
- [12] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540.
- [13] R. T. Boere, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 161.
- [14] R. S. Alger, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley and Sons, New York **1968**.

- [15] I. Bertini, G. Martini, C. Luchinat, *Handbook of Elektron Spin Resonance*, American Institute of Physics, New York **1994**.
- [16] S. A. Fairhurst, K. M. Johnson, L. H. Sutcliffe, K. F. Preston, A. J. Bannister, Z. V. Hauptman, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1465.
- [17] C. D. Bryan, A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, T. M. Palstra, A. J. Perel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1447.
- [18] C. D. Bryan, A. W. Cordes, J. D. Goddard, R. G. Hicks, C. D. MacKinnon, R. C. Mawhinney, R. C. Haddon, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. S. Perel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 330.
- [19] G. M. Zhidomirov, Y. S. Lebedev, S. N. Dobryakov, N. Y. Shteinshneider, A. K. Chirkov, V. A. Gubanov, *Interpretation of Complex EPR Spectra*, Oxonian Press pvt. ltd, New Delhi, 1. Aufl. **1981**.
- [20] J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley and Sons **1994**.
- [21] M. P. Andrews, et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3559.
- [22] G. Feher, A. F. Kip, *Phys. Rev.* **1955**, 98 (2), 337.
- [23] E.-L. Gintzon, *Microwave Measurements*, McGraw-Hill Book Co., New York **1957**.
- [24] J. H. Freed, D. S. Leniart, J. S. Hyde, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47 (8), 2762.
- [25] W. Massa **1999**, persönliche Mitteilung, Universität Marburg.
- [26] O. Burghaus **1999**, persönliche Mitteilung, Universität Marburg.
- [27] J. P. Lloyd, G. E. Pake, *Phys. Rev.* **1954**, 94, 579.
- [28] F. Kohlrausch, *Praktische Physik 2*, B. G. Teubner, Stuttgart, 22. Aufl. **1968**.
- [29] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart **1993**.
- [30] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Orlando, Florida **1976**.
- [31] J. M. Ziman, *Principles of the Theorie of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, GB **1964**.
- [32] W. Meissner, *Handbuch der Experimentalphysik*, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, Leipzig **1935**.

- [33] J. R. Cooper, M. Miljak, G. Delplanque, D. Jerome, M. Weger, J. M. Fabre, L. Giral, *Le Journal de Physique* **1977**, 1097.
- [34] J. P. Farges, A. Brau, D. Vasilescu, D. Dupuis, J. Neél, *Phys. Status Solidi* **1970**, 37, 745.
- [35] E. H. Sondheimer, *Advan. Phys.* **1952**, 8.
- [36] L. Gmelin, *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie*, VCH Verlag, Weinheim **1956**.
- [37] P. Raethjen, *Phys. Z.* **1924**, 24, 84.
- [38] H. Zahn, *Drud. Ann.* **1904**, 14, 886.
- [39] G. Mie, *Handbuch der Experimentalphysik*, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, Leipzig **1932**.
- [40] D. Bach, *Biomembrane Structure and Function*, Verlag Chemie **1984**.
- [41] H. Schimpf, *Z. phys. Ch.* **1910**, 71, 257.
- [42] R. A. Craven, M. B. Salamon, G. DePasquali, R. M. Herman, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, 32 (14), 769.
- [43] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, B. G. Teubner, Stuttgart, zweite Aufl. **1996**.
- [44] S. Liblong, R. T. Oakley, A. W. Cordes, *Acta Crystallogr.* **1990**, C46, 140.
- [45] A. Weiss, H. Witte, *Megnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1973**.
- [46] W. Plachy, D. Kievelson, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 3312.
- [47] T. C. Chiang, A. Reddoch, D. F. Williams, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54 (5), 2051.
- [48] H. Rager **1998**, persönliche Mitteilung, Universität Marburg.
- [49] E. A. C. Lucken, *Nuclear Quadrupol Coupling Constants*, Academic Press, New York **1969**.
- [50] K. Krogmann, H. D. Hausen, *Z. anorg. Chem.* **1968**, 67, 358.
- [51] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948.
- [52] N. F. Mott, F. H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford University Press, Oxford **1936**.
- [53] E. Dormann, *Phys. Bl.* **1983**, 39 (7), 220.

- [54] Y. Tomkiewicz, A. R. Taranko, *Phys. Rev. B* **1978**, 18 (2), 733.
- [55] Y. Tomkiewicz, *Phys. Rev. B* **1979**, 19 (8), 4038.
- [56] Y. Tomkiewicz, E. M. Engler, T. D. Schultz, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35 (7), 456.
- [57] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **1958**, 98, 349.
- [58] R. Comes, M. Lambert, H. R. Zeller, *Phys. Stat. Sol. (B)* **1973**, 58, 587.
- [59] R. Comes, M. Lambert, H. Launois, H. R. Zeller, *Phys. Rev. B* **1973**, 8 (2), 571.
- [60] F. Denoyer, F. Comes, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35 (7), 445.
- [61] B. Renke, *Phys. Rev. Lett.* **1973**, 30, 1144.
- [62] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [63] R. Thomas, F. H. Moore, *Acta Crystallogr. B* **1980**, 36, 2869.
- [64] K. S. Tebbe, U. Georgy, *Acta Crystallogr. C* **1986**, 42, 1675.

Danksagung

Zum Abschluß möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in unterschiedlichster Weise bei der Verwirklichung der hier vorliegenden Arbeit unterstützt haben.

An erster Stelle ist hierbei Dr. Wolf-Christian Pilgrim zu nennen, dem ich nicht nur die interessante Aufgabenstellung mit der Möglichkeit eines interdisziplinären Arbeitens zu verdanken habe, sondern der mir auch bei auftretenden Fragen immer hilfsbereit zur Seite stand.

Herrn Prof. Dr. Friedrich Hensel danke ich für seine unendliche Diskussionsbereitschaft. Von ihm habe ich dabei unter anderem gelernt, komplexe Zusammenhänge durch zunächst vereinfachte Bilder zu verstehen.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises, allen voran Rudolf Dettmer, Thorsten Faber, Simone Pokrant und Jörn Greif danke ich für den kameradschaftlichen Umgang, Anke Rödiger zusätzlich für die in dieser Arbeit enthaltenen Tuschezeichnungen.

Für fruchtbare Diskussionen über Ergebnisse der EPR-Spektroskopie und die Unterstützung bei deren Aufnahme möchte ich noch Dr. Helmut Rager und Dr. Olaf Burghaus danken.

Nicht unerwähnt bleiben darf die Arbeit der hausinternen Werkstätten. Stellvertretend für die Mitarbeiter der Feinmechanikerwerkstatt möchte ich dessen Leiter Adolf Schirrmeister erwähnen. Bei dem Aufbau der Apparatur zur Halleffektmessung war zudem die Unterstützung der Elektronikwerkstatt durch Werner Kröschel und Norbert Frommknecht sehr hilfreich.

Meiner Frau Christina und meiner Tochter Hanna-Lena möchte ich für ihre Unterstützung danken, und einfach dafür, daß es sie gibt.

Lebenslauf

27. Juli 1971	Geboren als Sohn von Gudrun und Wilhelm Boll (Beamter) in Frankfurt / Main
August 1978	Einschulung in die Grund- und Hauptschule Hailer-Meerholz bei Gelnhausen
August 1982	Wechsel zum Grimmelshausen-Gymnasium Gelnhausen
Juni 1991	Abitur an dem Grimmelshausen-Gymnasium in Gelnhausen
Oktober 1991	Aufnahme des Studiums an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität in Frankfurt in der Fachrichtung Chemie (Diplom)
September 1993	Vordiplom im Fach Chemie an der Johann-Wolfgang-Goethe Universität Frankfurt
Oktober 1993	Aufnahme des Studiums an der Philipps-Universität Marburg in Fachrichtung Chemie (Diplom)
Oktober 1994 bis Februar 1996	Tätigkeit als studentische wissenschaftliche Hilfskraft in den chemischen Praktika für Mediziner und Pharmazeuten, Betreuung der Studenten
Dezember 1995	Mündliche Diplomprüfung in den Fächern Organische Chemie, Anorganische Chemie, Physikalischer Chemie, Kernchemie
Oktober 1996	Diplomarbeit im Fach Physikalische Chemie an der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Friedrich Hensel mit dem Thema „Temperaturabhängige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit am System 1,4 – Bis(<i>dithiadiazolyl</i>) – benzol · Iod“
Seit November 1996	Betreuung von Studenten im Physikalisch-Chemischen Grund- und Fortgeschrittenenpraktikum. Wissenschaftliche Tätigkeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Friedrich Hensel und Anfertigung der hier vorliegenden Arbeit.